

**Oxidation und Chlorierung von Olefinen
mit Goldchlorwasserstoffsäure
und Gold(III)-chlorid**

Klaus Nowak

1967

Oxidation und Chlorierung von Olefinen
mit Goldchlorwasserstoffsäure und Gold(III)-chlorid

Inaugural-Dissertation
zur
Erlangung der Doktorwürde
der
Hohen Naturwissenschaftlichen Fakultät
der
Ludwig-Maximilians-Universität
München

vorgelegt
von
Klaus Nowak
aus
Troppau
1967



Berichterstatter: 1. Prof. Dr. R. Hüttel
2. Prof. Dr. R. Huisgen

Tag der mündlichen Prüfung: 15. 11. 1967

Vorliegende Arbeit wurde im Institut für Organische Chemie der Universität München in der Zeit vom Juni 1965 bis Mai 1967 durchgeführt.

Meinem verehrten Lehrer,

Herrn Prof. Dr. R. H ü t t e l

bin ich für die bereitwillige Förderung und freundliche Unterstützung meiner Arbeit sehr zu Dank verpflichtet.

Dem Direktor unseres Institutes,

Herrn Prof. Dr. R. H u i s g e n

und

Herrn Prof. Dr. R. G o m p p e r

danke ich für das meiner Arbeit entgegengebrachte Interesse.

Ferner möchte ich dem Leiter des physikalischen Labors,

Herrn H. H u b e r

und seinen Mitarbeitern für die Hilfsbereitschaft bei der Durchführung spektroskopischer Arbeiten danken.

Inhaltsverzeichnis

	Seite
1. Einleitung	1
2. Umsetzung der Olefine mit Goldchlorwasserstoffsäure in Wasser	1
2.1 Einführung	1
2.2 Die Produkte der Umsetzung von Olefinen mit Goldchlorwasserstoffsäure in Wasser	3
3. Die Umsetzung der Olefine mit Gold(III)-chlorid in organischen Lösungsmitteln	6
3.1 Die Bildung chlorierter Kohlenwasserstoffe	6
3.2 Vergleich mit der Umsetzung der Olefine mit elementarem Chlor.	11
3.3 Der sterische Ablauf der Reaktion.	15
3.4 Die Stufen der Reaktion.	15
4. Gold-Olefin-Komplexe.	17
4.1 Gold(I)-Olefin-Komplexe	17
4.2 Mischkomplexe aus Gold(III)- und Gold(I)-chlorid	18
4.3 Gold-Pyridin-Komplexe.	19
4.4 Die NMR-Spektren der Gold-Olefin-Komplexe	20
5. Zum Ablauf der Reaktion in organischen Lösungsmitteln.	26
5.1 Reaktionen der Gold-Olefin-Komplexe	26
5.2 Die Umsetzung in Chloroform	28
5.3 Die Umsetzung in Pentan.	29
5.4 Vorstellungen zum Ablauf der Durchreaktion	30
5.5 Die Gesamtreaktion im wäßrigen System	32
6. Mechanistische Betrachtungen	32
6.1 Reaktionen von Metallverbindungen mit Olefinen	32
6.2 Der sterische Ablauf	34
6.3 Die Reaktion von Gold(III)-chlorid mit Olefinen	36
6.4 Der Reaktionsablauf im wäßrigen System	38
7. Experimenteller Teil	39
7.1 Darstellung der Goldchloride	39
7.2 Die Umsetzung der Olefine mit Goldchlorwasserstoffsäure	39

	Seite
7.3 Die Umsetzung der Olefine mit Gold(III)-chlorid	46
7.4 Die Umsetzung der Olefine mit Gold(I)-chlorid	56
7.5 Darstellung und Reaktionen der Gold-Olefin-Komplexe	56
8. Zusammenfassung	67
9. Literaturverzeichnis	69

1. Einleitung

Die Salze des Pd(II), Pt(II), Pt(IV), Rh(III) ¹, Hg(II) ², Tl(III) ³ und andere reagieren mit Olefinen in wäßriger Lösung unter Reduktion und Bildung von Carbonylverbindungen. Goldchlorwasserstoffsäure zeigt das gleiche Verhalten, wie die neuere Patentliteratur ^{4,5} berichtet. Allerdings hatte schon F.C. Phillips ⁶ 1894 die Reduktion von HAuCl_4 durch Olefine beobachtet.

Im Gegensatz zu den Umsetzungen der oben genannten Metallsalze ist über den Verlauf der Reaktion mit Goldchlorwasserstoffsäure nichts Näheres bekannt. Im Fall des Palladiumchlorids spielen Metall-Olefin-Komplexe eine entscheidende Rolle bei der Einleitung der Reaktion, die weitgehend aufgeklärt ist ^{7,8}. Ob solche Komplexe auch an der HAuCl_4 -Umsetzung beteiligt sind, ist bisher ungeklärt. Nachdem es 1964 A.J. Chalk ⁹ und 1965 R. Hüttel und H. Dietl ¹⁰ gelungen ist, erstmals Gold(I)-Olefin-Komplexe aus Gold(III)-chlorid in Äther bzw. Goldchlorwasserstoffsäure in wäßriger Lösung darzustellen, liegt es nahe, diese Frage aufzugreifen.

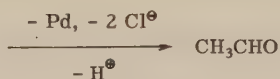
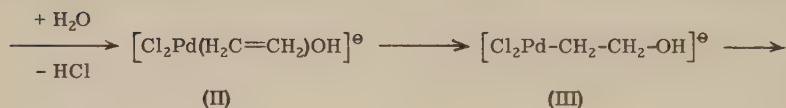
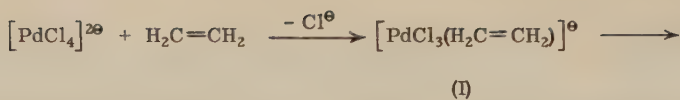
Ziel der vorliegenden Arbeit war es, das Schicksal des organischen Reaktionspartners bei der vollständigen Reduktion von Gold(III)-Verbindungen durch Monoolefine aufzuklären. Sie beschäftigt sich hauptsächlich mit drei Gruppen von Umsetzungen und zwar mit

- 1) Reaktionen von Goldchlorwasserstoffsäure und Olefinen in Wasser,
- 2) Reaktionen von Gold(III)-chlorid und Olefinen in organischen Lösungsmitteln,
- 3) Reaktionen, die mit der Bildung bzw. Zersetzung von Gold-Olefin-Komplexen verknüpft sind.

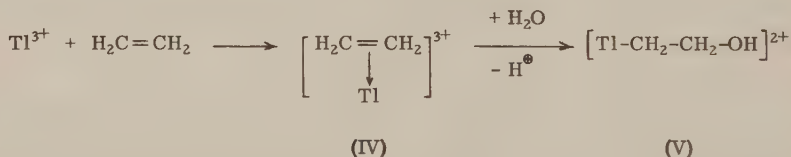
2. Umsetzung der Olefine mit Goldchlorwasserstoffsäure in Wasser

2.1. Einführung

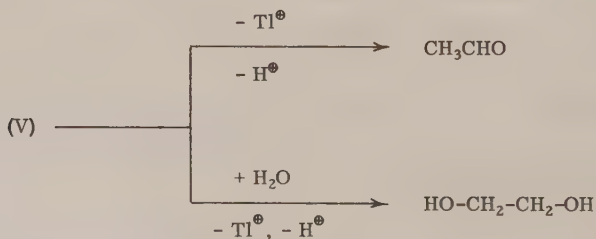
Wie erwähnt, ist die Reaktion von Äthylen mit Pd(II), das mit Gold(III) isoelektronisch ist, bisher am besten untersucht ^{7,8}. Sie beginnt mit der Bildung eines π -Komplexes (I), der durch $\text{OH}^\ominus$ bzw. H_2O über die Stufe eines Hydroxo-Komplexes (II) zu einem σ -Komplex (III) hydroxyliert wird. Die nachfolgende Wanderung eines Hydrid-Ions und Abspaltung des Metalls führt mit Äthylen zur Bildung von Acetaldehyd, aus höheren Olefinen entstehen bevorzugt Ketone:



Auch für die Umsetzung der Olefine mit Thallium(III)-¹¹ und Quecksilber(II)-Salzen¹², die mit Gold(I) isoelektronisch sind, hat man ähnliche Mechanismen entwickelt. Man verwendet in diesen Fällen lieber die Acetate, da Chlorid-Ionen mit Hg^{2+} und Tl^{3+} sehr beständige Komplexe bilden. Man nimmt primär wieder die Bildung eines π -Komplexes (IV) an, der sich allerdings nicht abfangen läßt. Durch Angriff von H_2O nach einem $\text{S}_{\text{N}}1$ - bzw. $\text{S}_{\text{N}}2$ -Mechanismus geht er vielmehr sofort in einen σ -Komplex (V), ein so genanntes Oxymetallierungsprodukt über:



Im Gegensatz zum Palladiumchlorid können mit Hg(II) die σ -Komplexe leicht nachgewiesen werden, auch wenn man von offenkettigen Alkenen ausgeht¹². Beim Tl(III) gelang es nur in wenigen Fällen, diese Zwischenstufen abzufangen¹³. Die Weiterreaktion ist also deutlich bevorzugt, doch entstehen neben der Carbonylverbindung 1,2-Glykole:



Während beim Hg(II) das Oxymetallierungsprodukt oxidiert werden kann ¹⁴, also kompliziertere Verhältnisse vorliegen, liefern die Umsetzungen der Pd(II)- und Tl(III)-Salze mit offenkettigen Alkenen in eindeutiger Reaktion die gleichen Carbonylverbindungen. So entsteht z.B. aus Propen mit PdCl₂ 85 % Aceton ¹, bei Tl(III) liegt die Ausbeute bei 75-85 % neben 12-25 % Propandiol-(1,2) ¹⁵.

Die Reaktion des Cyclohexens dagegen verläuft sehr unübersichtlich. PdCl₂ führt in 60proz. Ausbeute zum Cyclohexanon ¹⁶. Dagegen erhält man mit Hg(OAc)₂ in Wasser Formyl-cyclopentan neben Cyclohexen(1)-ol(3) ¹⁷, mit TiCl₃ neben dem Aldehyd noch Cyclohexandiol ¹⁸.

2.2. Die Produkte der Umsetzung von Olefinen mit Goldchlorwasserstoffsäure in Wasser

Die Patentschrift der ICI ⁴, in der die Oxidation des Propens mit wäßriger HAuCl₄ beschrieben ist, wurde schon angeführt:



Wir haben weitere unverzweigte, verzweigte und cyclische Monoolefine untersucht, und zwar

Propen cis-Buten trans-Buten Isobuten Cyclohexen

Die Ergebnisse der einzelnen Umsetzungen, die sehr langsam verlaufen, sind in Tabelle 1 zusammengefaßt. Es entstehen die gleichen Carbonylverbindungen, wie sie bei den Pd(II)- und Tl(III)-Reaktionen gefunden wurden. Damit kann auch die Reduktion der HAuCl₄ nach einem Mechanismus, wie er eingangs beschrieben wurde, ablaufen. Erwähnt sei noch, daß die Umsetzung des Isobutens nicht zum Methacrolein führt. Die Zwischenstufe eines π -Allyl-Komplexes, die beim Pd(II) eine so wichtige Rolle spielt ¹⁶, läßt sich somit ausschließen.

Tabelle 1

Produkte der Umsetzung von Olefinen (Überschuß) mit 0,1 m HAuCl_4 -Lösung in Wasser bei 20°

Olefin	Reakt.-Zeit	Reaktionsprodukte	Anteile (%) ^{a)}
Propen	12-15 Stdn.	Aceton	60-65
		1-Chlor-propanol-(2)	18
		2-Chlor-propanol-(1)	9
		Propandiol-(1,2)	3
cis-Buten-(2)	6- 8 Stdn.	Methyl-äthyl-keton	90-95
trans-Buten-(2)	8-10 Stdn.	Methyl-äthyl-keton	50-70
Isobuten	6- 8 Stdn.	Isobutyraldehyd	25
Cyclohexen	1- 2 Tage	Carbonylverbindungen ^{b)}	17-28
		1-Chlorcyclohexen	44-46
		trans-1,2-Dichlor-cyclohexan	11-15
		trans-Chlor-cyclohexanol-(1,2)	16-24

a) bezogen auf die Summe der im Gaschromatogramm erfaßbaren Komponenten (100 %)

b) Cyclohexanon und Formyl-cyclopentan

Bedenkt man, daß die Reduktion von Gold(III) in zwei Stufen ablaufen kann,



so könnte man mit verschiedenen Reaktionsprodukten in den beiden Teilschritten der Reaktion rechnen. Der Vergleich von Pd(II)- und Tl(III)-Reaktionen lehrt jedoch, daß dies nur beim Cyclohexen zu erwarten ist. Tatsächlich findet man bei der Umsetzung von Cyclohexen mit HAuCl_4 nebeneinander verschiedene Carbonylverbindungen, darunter Cyclohexanon und Formyl-cyclopentan. Im Gegensatz zu den anderen Olefinen läßt sich hier zwischen beiden Teilreaktionen unterscheiden, da die Zwischenstufe des Cyclohexen-AuCl-Komplexes erkennbar ist. Da aber eine eindeutige Trennung der beiden Reaktionsschritte nicht möglich war, sind wir dieser Frage nicht näher nachgegangen,

sondern haben uns wie in den anderen Fällen auf die Gesamtreaktion beschränkt.

Wie am Beispiel des Propens und Cyclohexens gezeigt, entstehen neben den Carbonylverbindungen erhebliche Mengen Chlor- und Hydroxyl-Derivate der verwendeten Alkene. Die Bildung von Chlorhydrinen, Dichloralkanen und Chlorolefinen neben Glykolen ist bisher noch nicht beschrieben und wichtigstes Ergebnis dieser Versuche. Neben den genannten Verbindungen fallen meist in geringer Menge noch weitere, nicht näher identifizierte Produkte an.

Ein bestimmender Faktor scheint die Konzentration der HAuCl_4 -Lösung zu sein. So bildet Propen bei höheren Konzentrationen noch 1,3-Dichlorpropan. Beim Cyclohexen steigt die Ausbeute an Dichlorcyclohexan auf Kosten der übrigen Reaktionsprodukte an (Abb. 1).

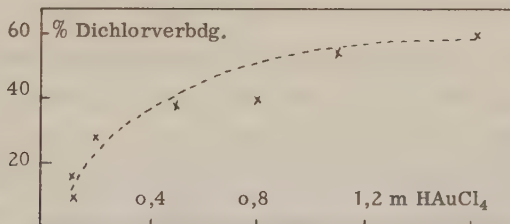


Abbildung 1

HAuCl_4 -Konzentration und Anteil an Dichlorcyclohexan

Wie man sieht, handelt es sich bei den untersuchten Reaktionen um recht komplizierte Vorgänge, wahrscheinlich verursacht durch einen konkurrierenden Angriff von Chlorid- und Hydroxyl-Ionen auf die olefinische Doppelbindung. Auch Sekundärreaktionen der primär gebildeten Chlorhydrine oder Glykole sind nicht auszuschließen. Daher erschien uns der Übergang zu nichtwässrigen Lösungsmitteln ratsam. Da schon in wässriger Lösung die Doppelbindung chloriert werden kann, sollte dies im nichtwässrigen System ebenfalls der Fall sein.

3. Die Umsetzung der Olefine mit Gold(III)-chlorid in organischen Lösungsmitteln

3.1. Die Bildung chlorierter Kohlenwasserstoffe

Läßt man bei Raumtemperatur gasförmige oder flüssige Olefine im Überschuß direkt auf festes Gold(III)-chlorid einwirken, so läuft unter Goldabscheidung sofort eine heftige exotherme Reaktion ab. Um zu reproduzierbaren Ergebnissen zu kommen, muß man die Umsetzung mäßigen. Bei den offenkettigen Olefinen kann die Geschwindigkeit der Reaktion durch die zugeführte Gasmenge geregelt werden. Sie können aber auch wie die flüssigen oder festen Alkene in organischen Lösungsmitteln umgesetzt werden. Da Gold(III)-chlorid mit vielen organischen Verbindungen reagiert, z.B. mit Äther, Benzol, Aceton und Alkohol ¹⁹, haben wir in Chloroform bzw. Cyclohexan gearbeitet, wobei das AuCl₃ lediglich suspendiert wird. Die Reaktion läuft nun kontrollierbar ab. Bei Raumtemperatur fällt im Verlauf von einigen Stunden quantitativ Gold aus.

Wie erwartet, sind die organischen Reaktionsprodukte chlorierte Kohlenwasserstoffe, die in Ausbeuten von 75-90% anfallen. Die Umsetzungen der Olefine — untersucht wurde außer den oben genannten noch das Norbornen — zeigt Tabelle 2. Die angegebenen Produkte und ihre jeweiligen Anteile wurden gaschromatographisch bestimmt, die Hauptprodukte jeweils durch präparative Gaschromatographie isoliert und durch ihre IR- und NMR-Spektren, wenn möglich auch durch die CH-Analyse, identifiziert.

Wie man der Tabelle entnehmen kann, führt die Umsetzung mit AuCl₃ bei allen untersuchten Olefinen — abgesehen von Norbornen — bevorzugt zu α,β-Dichlor-alkanen. Die Bildung von Chlorolefinen spielt nur eine untergeordnete Rolle. Die Reaktion läßt sich also in der Hauptsache wie folgt formulieren:



Unter den Nebenreaktionen ist die Trimerisierung des Propylens zum Mesitylen zu erwähnen.

Ausführlich soll die Reaktion des Norbornens mit Gold(III)-chlorid besprochen werden. Bei diesem bicyclischen Olefin läuft die Chlorierung nicht als einfache 1,2-Addition ab, bevorzugt findet vielmehr eine Gerüstumlagerung statt. Hauptprodukt der Umsetzung

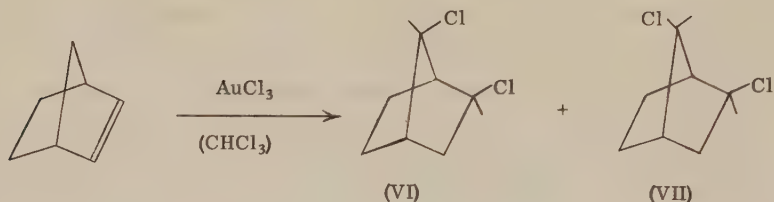
Produkte der Umsetzung von Olefinen (Überschuß) mit AuCl_3 bei 20°

Olefin	Reaktionsprodukte	Anteile (%)		Chloroform
		ohne Lösungsm.	Cyclohexan	
Propen	1,2-Dichlorpropan	60-65	über 90	
	Allylchlorid	6-15		
	1-Chlor-propen-(I)	3-10		
	Mesitylen	15-26		
cis-Buten	meso-2,3-Dichlorbutan	40-41	46-51	22-25
trans-Buten	d,l-2,3-Dichlorbutan	55-58	46-52	75-78
	meso-2,3-Dichlorbutan	51-53	53	76
	d,l-2,3-Dichlorbutan	42-48	43	24
	2,3-Dichlor-2-methyl-propan	84-86	81	
Isobuten	Methallylchlorid	3-5	19	
	1-Chlor-2-methyl-propen-(I)	1		
	unbekannt	10		
	trans-1,2-Dichlor-cyclohexan	68 ^{a)}	85	87-89
Cyclohexen	Chlor-cyclohexen ^{b)}	20	9	4-7
	unbekannt	12	6	4-7
	exo-2-syn-7-Dichlor-norborman (VI)		19-33	42-63
	exo-2-anti-7-Dichlor-norborman (VII)		17-18	15-23
Norbormen	cis-exo-2,5-Dichlor-norborman (VIII)		13-21	3-4
	2,5- bzw. 2,6-Dichlor-norborman (IX)		11-21	3-4

a) $60-70^\circ$ b) Verbindung wurde nur gaschromatographisch identifiziert, daher kann zwischen 1- und 3-Chlor-

cyclohexen nicht unterschieden werden

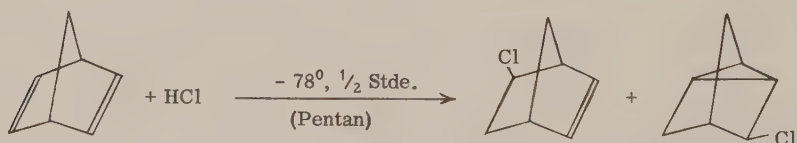
in Chloroform ist *exo*-2-*syn*-7-Dichlor-norbornan (VI) ²⁰ neben einem Isomeren, dem wahrscheinlich die *anti*-Struktur (VII) zukommt (siehe S. 51):



In Cyclohexan entstehen zwei Substanzen, die in Chloroform nur in Spuren auftreten, in größerer Menge, so daß wir uns um ihre Identifizierung bemüht haben. Dazu standen uns allerdings nur ihre IR- und NMR-Spektren zur Verfügung.

Eine der beiden Substanzen besitzt in CCl_4 ein sehr einfaches NMR-Spektrum, das nur drei Signale enthält. Im Gegensatz dazu sind die Spektren der bekannten 2,3-, (*cis*)-2,6- und 2,7-Dichlor-norbornane ^{21,22} in CCl_4 komplizierter. Das Spektrum deutet also auf eine sehr symmetrische Struktur, nach unserer Ansicht auf ein — bisher unbekanntes — *cis*-2,5-Dichlor-norbornan. Da NMR-Spektren anderer einfacher 2,5-disubstituierter Norbornane nicht veröffentlicht sind, mußten wir unsere Annahme durch eine Synthese bestätigen.

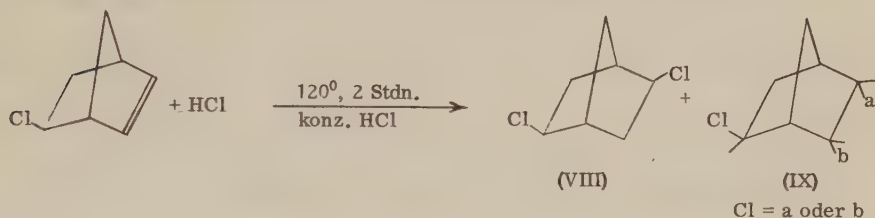
Der einfachste Weg, nämlich die Addition von gasförmigem Chlorwasserstoff an Norbornadien, führt bei -78° hauptsächlich zum *exo*-5-Chlor-norbornen ²³:



Höhere Temperaturen (0°) und konzentrierte wäßrige HCl begünstigen nur die Bildung des Nortricyclyl-chlorids ²⁴. Bei der Addition von HBr an Norbornadien hat man schon die Bildung einer (*trans*)-2,5- (oder auch 2,6-) Dibromverbindung vermutet ²⁵.

Trotz längerer Reaktionszeiten gelang es uns nicht, 2 Mol HCl in einem Schritt an das

Dien anzulagern. Wir haben daher 5-Chlor-norbornen mit konzentrierter Salzsäure unter wesentlich schärferen Bedingungen reagieren lassen und dabei zwei Dichlor-norbornane erhalten, für die wir die Formeln (VIII) und (IX) annehmen:



Die Retentionszeiten der beiden Verbindungen (VIII) und (IX) entsprechen denen der fraglichen Substanzen aus der Umsetzung mit AuCl_3 . Auf Grund der CH-Analysen muß es sich um Dichlor-norbornane handeln. Das NMR-Spektrum der einen Substanz ist identisch mit dem oben beschriebenen signalarmen Spektrum und wird daher der symmetrischen Substanz (VIII) zugeordnet (Abb. 2).

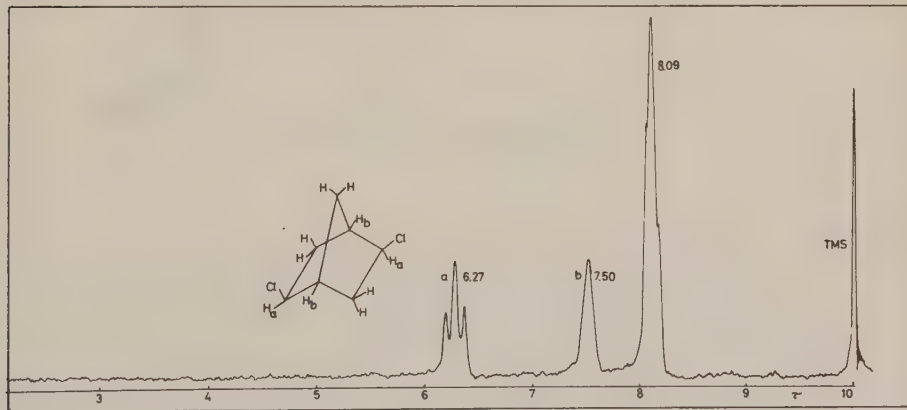


Abbildung 2

NMR-Spektrum von cis,exo-2,5-Dichlor-norbornan (VIII) in CCl_4

Die Protonen, die am Brückenkopf (b) bzw. in α -Stellung zum Chlor (a) sitzen, müssen jeweils identisch sein, während die Signale der übrigen Wasserstoffatome zusammenfallen. Exo- und endo-Protonen in α -Stellung zum Chlor absorbieren bei verschiedenem Feld, und zwar beobachtet man das Signal der endo-Protonen bei höherem Feld (vgl. exo-Chlor-norbornan 6,22 τ und endo-Verbindung 5,95 τ , exo-cis-2,3-Dichlor-norbornan 5,97 τ und endo-Verbindung 5,68 τ ²¹). Damit in Einklang steht auch die Triplet-Aufspaltung der (a)-Protonen ($J = 5,2$ Hz), die man z.B. bei dem endo-Proton von exo-Chlor-norbornan ebenfalls findet ($J \approx 5$ Hz). All diese Forderungen erfüllt die symmetrische Struktur des cis,exo-2,5-Dichlor-norbornans.

Nimmt man die gleiche Substanz nicht in CCl_4 , sondern in perdeuteriertem Benzol auf, so erhält man ein wesentlich linienreicheres Spektrum (Abb. 3).

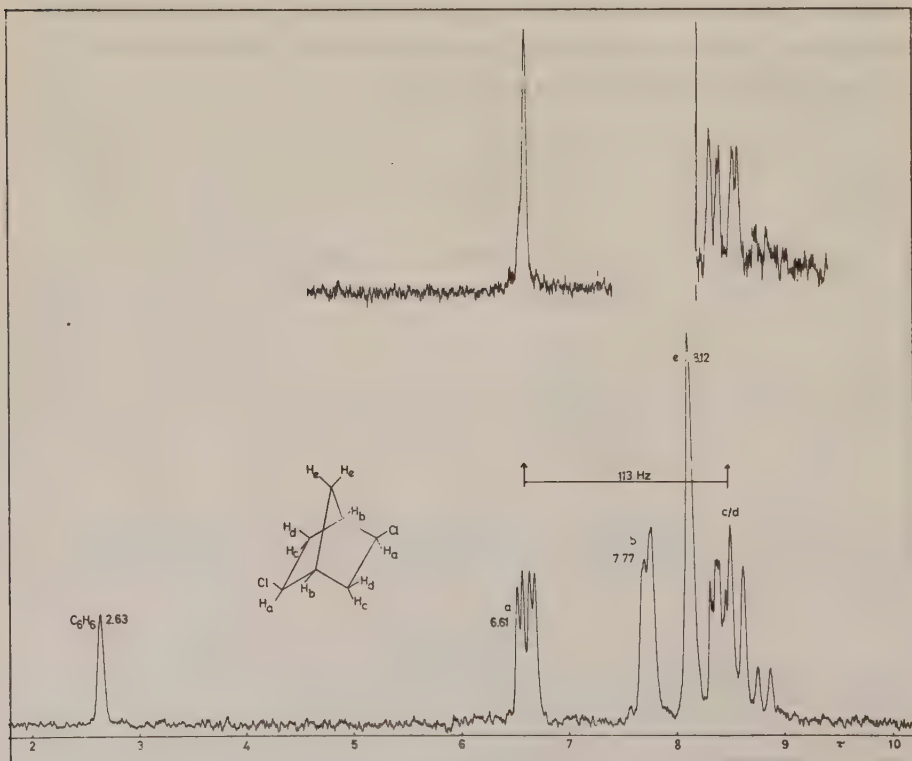


Abbildung 3

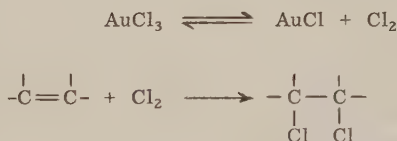
NMR-Spektrum von (VIII) in C_6D_6

Die Entkopplung mittels der Seitenbandmethode zeigt, daß die Aufspaltung der (a)-Protonen durch die Protonen der benachbarten Methylengruppe (c/d) bewirkt wird. Diese CH₂-Gruppe, d.h. das exo-Proton (d), koppelt wieder mit dem Brückenkopf-Atom. Hier läßt aber die geringe Verschiebungsdifferenz keinen eindeutigen Nachweis zu. Die CH₂-Brücke (e) steht mit den anderen Protonen nur in geringer Wechselwirkung und erscheint daher als einheitliches Signal. Auch diese Aufnahme steht mit der angenommenen Struktur von (VIII) in Einklang.

Für die Substanz (IX) kommt auf Grund der Synthese ebenfalls die Struktur eines 2,5- oder auch eines 2,6-Dichlor-norbornans in Frage. Ihr IR- und NMR-Spektrum ist identisch mit der zweiten Verbindung aus der AuCl₃-Reaktion. Das NMR-Spektrum (Abb. 8, S. 52) spricht gegen eine cis- Anordnung der Cl-Atome, doch ist es nicht möglich, das Spektrum einer eindeutigen Struktur zuzuordnen.

3.2. Vergleich mit der Umsetzung der Olefine mit elementarem Chlor

Bekanntlich besteht ein Dissoziationsgleichgewicht zwischen AuCl₃ einerseits, AuCl und Chlor andererseits:



Obwohl bei Raumtemperatur der Cl₂-Partialdruck recht gering ist ²⁶, könnte das Chlor durch das Alken sofort abgefangen und dadurch das Gleichgewicht des ersten Teilschrittes laufend nach rechts verschoben werden. Es liegt daher nahe, unsere Durchreaktion mit der Chlorierung der Olefine durch Cl₂ zu vergleichen.

Die Umsetzung von Alkenen mit Chlor in unpolaren Lösungsmitteln, wie Trichlortrifluor-äthylen oder Cyclohexan, hat M.L. Poutsma mechanistisch untersucht ^{22,27,28,29}. Er konnte zeigen, daß sowohl ein radikalischer wie ein ionischer Mechanismus an der Bildung der chlorierten Kohlenwasserstoffe beteiligt sein kann. Beide Möglichkeiten der Chlorierung können — in Abhängigkeit vom eingesetzten Olefin — nebeneinander ablaufen. Der Anteil der Radikalreaktion läßt sich durch Bestrahlung mit Licht, Arbeiten unter Stickstoff und höhere Olefin-Konzentration steigern, er wird umgekehrt durch

größere Verdünnung und Ausschluß von Licht zurückgedrängt. Beim Arbeiten unter Sauerstoff, der als Radikalfänger wirkt, sinkt er praktisch auf Null. Beide Reaktionswege führen häufig zu den gleichen Verbindungen, doch können bei der radikalisch verlaufenden Umsetzung noch zusätzliche Produkte entstehen.

Tabelle 3 gibt einen Überblick über die Chlorierungsprodukte, die bei der Reaktion der von uns verwendeten Olefine nach M.L. Poutsma gebildet werden, und zwar unter bevorzugt ionischen bzw. radikalischen Bedingungen.

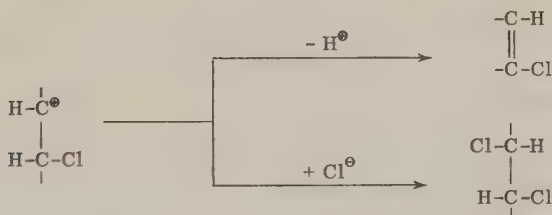
Tabelle 3

Chlorierung von Olefinen in unpolaren Lösungsmitteln
nach Arbeiten von M.L. Poutsma ^{22, 27, 28, 29}

Alken	Reaktionsprodukte	°C	Ausbeute	
			ionisch	radikalisch
cis-Buten	3-Chlor-buten-(1)	-9	3	6
	1-Chlor-buten-(2)		-	10
	meso-2,3-Dichlorbutan		-	28
	d.1-2,3-Dichlorbutan		97	56
trans-Buten	3-Chlor-buten-(1)	-9	2	4
	1-Chlor-buten-(2)		-	14
	meso-2,3-Dichlorbutan		98	73
	d.1-2,3-Dichlorbutan		-	9
Isobuten	1-Chlor-2-methyl-propen-(1)	-9	Spuren	Spuren
	Methallylchlorid		87	87
	1,2-Dichlor-2-methyl-propan		13	13
Cyclohexen	1-Chlor-cyclohexen	25	20	-
	3-Chlor-cyclohexen		-	28
	4-Chlor-cyclohexen		-	17
	trans-1,2-Dichlor-cyclohexan		80	55
Norbornen	Nortriacycl-yl-chlorid	25	65	18
	exo-2-syn-7-Dichlornorbornan (VI)		25,5	-
	trans-2,3-Dichlor-norbornan		6	38
	cis,exo-2,3-Dichlor-norbornan		3,5	34

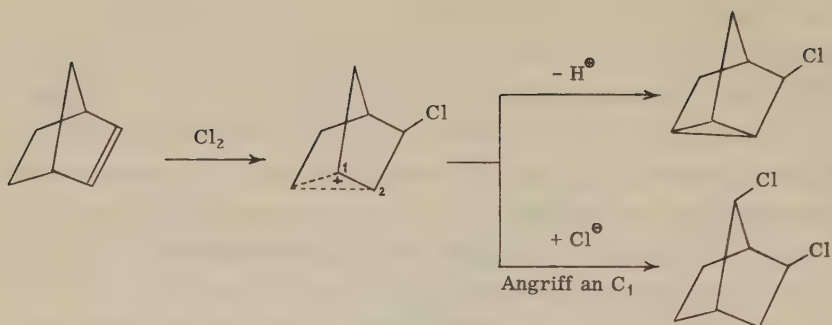
Wie man bei den offenkettigen Alkenen erkennt, gewinnen beim Radikalprozeß die ungesättigten Verbindungen an Bedeutung. Weiterhin zeigt das Beispiel der 2-Butene, daß auch die Stereospezifität der Reaktion herabgesetzt wird. Verwendet man Cyclohexan als Lösungsmittel, so fällt bei der Chlorierung unter Stickstoff Cyclohexylchlorid in beträchtlichen Mengen an ^{27, 30}, weil die intermediär entstehenden Radikale die Lösungsmittelmoleküle angreifen. Man kann also die Bildung des Cyclohexylchlorids als Nachweis für die radikalisch ablaufende Reaktion benützen. Bei der Durchreaktion der Olefine mit Gold(III)-chlorid in Cyclohexan entsteht nun Cyclohexylchlorid nur in sehr geringen Mengen (bis zu 5 %), im Gegensatz zu den 20-60 % bei der Chlorierung mit Cl₂. Damit läßt sich der Radikalmechanismus weitgehend ausschließen und wir können uns auf den Vergleich mit der ionischen Reaktion beschränken.

Der ionische Mechanismus der Chlorierung ist grundsätzlich bekannt ³¹. Im ersten Schritt greift ein Chlor-Kation die Doppelbindung elektrophil an unter Bildung eines chlorierten Carbonium-Ions. Dieses hat zwei Möglichkeiten, sich zu stabilisieren. Es kann entweder ein Proton eliminieren oder ein Chlorid-Ion anlagern:



Das Verhältnis von Additions- zu Eliminierungsprodukten hängt von der Natur des Olefins ab.

So reagieren Propen und Buten fast ausschließlich zu den trans-Additionsprodukten. Beim Isobuten dagegen führt die Reaktion bevorzugt unter Eliminierung zum Methallylchlorid. Auch das aus Norbornen entstehende nichtklassische Carbonium-Ion stabilisiert sich hauptsächlich unter Abgabe eines Protons zum Nortricyclylchlorid:



Die Bildung des trans-2.3-Dichlor-norbornans (Angriff an C_2) lässt sich am besten über ein Chloronium-Ion ³² erklären.

Wir können nun die Chlorierung von Alkenen durch Gold(III)-chlorid und durch elementares Chlor miteinander vergleichen. Aus den Tabellen 2 bzw. 3 lässt sich sofort ein deutlicher Unterschied ableiten. Die Reaktion mit Chlor führt in wesentlich größerem Ausmaß zu Chlorolefinen. Dies zeigt sich besonders deutlich beim Isobuten und beim Norbornen, die bei der AuCl_3 -Reaktion fast ausschließlich Additionsprodukte liefern. Mit gasförmigem Chlor dagegen entstehen Methallylchlorid bzw. Nortricyclyl-chlorid in Ausbeuten von 87 % bzw. 65 %. Auch findet man bei der Cl_2 -Reaktion z.B. das 2.5-Dichlor-norbornan nicht.

Das Verhältnis Addition/Substitution wird von der Temperatur beeinflusst, und zwar fördern höhere Temperaturen die Eliminierung ^{29,30}. Unsere Durchreaktionen wurden bei $+20^\circ$, die angeführten Chlorierungen der offenkettigen Alkene bei -9° durchgeführt. Wir können diesen relativ kleinen Unterschied ohne weiteres vernachlässigen, zumal die höhere Temperatur ohnehin zur Bevorzugung der Eliminierung führen sollte, was unseren Beobachtungen bei der AuCl_3 -Reaktion nicht entspricht.

Die Bevorzugung der Addition bei der AuCl_3 -Reaktion und die zusätzlich auftretenden Chlorierungsprodukte sprechen gegen einen über freies Chlor verlaufenden Mechanismus. Bevor aber auf die Frage nach dem wirklichen Ablauf der Reaktion näher eingegangen wird, soll noch ein Punkt besprochen werden, der ebenfalls diesem Mechanismus widerspricht.

3.3. Der sterische Ablauf der Reaktion

Die ionische Addition von Chlor an die C=C-Doppelbindung ist eine reine trans-Addition. So entsteht z.B. aus cis-Buten-(2) ausschließlich d,l-2,3-Dichlorbutan. Bei unserer AuCl_3 -Reaktion dagegen sind die Verhältnisse nicht so einfach. Der sterische Ablauf dieser Umsetzung ist in erster Linie vom Lösungsmittel abhängig.

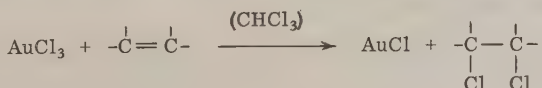
Wir haben am Beispiel der 2-Butene die Reaktion untersucht. Es sei betont, daß sich das Gold(III)-chlorid in den verwendeten Lösungsmitteln, abgesehen von Schwefelkohlenstoff, nicht löst. Setzt man cis- oder trans-Buten in Cyclohexan um, so entstehen cis- und trans-Dichloride in etwa gleichen Anteilen. In Chloroform überwiegt dagegen mit etwa 75-80% das Produkt der trans-Addition (Tab.2). In CCl_4 , CS_2 oder beim Arbeiten ohne Lösungsmittel erhält man Werte, die zwischen den angegebenen liegen. Man kann sagen, daß in völlig unpolaren Lösungsmitteln (Cyclohexan) cis- und trans-Anlagerung gleichberechtigt sind, während in vergleichsweise polaren Lösungsmitteln (CHCl_3) die trans-Addition bevorzugt, aber nicht ausschließlich abläuft.

Der sterische Ablauf hängt daneben auch etwas von der Temperatur ab, wobei allerdings nur die Reaktion in CHCl_3 untersucht wurde. Innerhalb eines relativ engen Temperaturbereiches begünstigen höhere Temperaturen die trans-Addition.

Der Einfluß des Lösungsmittels ist nicht auf die 2-Butene beschränkt. Hier muß das Norbornen nochmals angeführt werden. Wie erwähnt, entsteht das 2,5-Dichlor-norbornan praktisch nur, wenn man in Cyclohexan arbeitet. Führt man die Reaktion in Chloroform durch, so fällt als Hauptprodukt exo-2-syn-7-Dichlor-norbornan an.

3.4 Die Stufen der Reaktion

Die Reduktion von Au(III) zu Au(0) erfordert formal einen Übergang von drei Elektronen, nicht auf einmal, sondern über die Stufe des einwertigen Golds. Schon H. Dietl stellte die Gold(I)-Olefin-Komplexe durch Umsetzung von Goldchlorwasserstoffsäure mit den betreffenden Alkenen dar ¹⁰. Der Komplexbildung ist also die Reduktion von Au(III) zu Au(I) vorgeschaltet. Im Fall des Cyclohexens, bei dem die nachfolgende Komplexbildung sehr langsam verläuft, konnten wir nachweisen, daß für diese Reaktion stöchiometrisch ein Mol Olefin benötigt wird:



Im Filtrat lassen sich die dabei entstandenen Chlorierungsprodukte nachweisen.

Tabelle 4

Produkte der Umsetzung von Olefinen mit AuCl bei 20°

Olefin	Reaktionsprodukte	Anteile (%)	
		Cyclohexan	Chloroform
cis-Buten	d,l-2,3-Dichlorbutan	73	75
	meso-2,3-Dichlorbutan	27	25
trans-Buten	meso-2,3-Dichlorbutan	65	70
	d,l-2,3-Dichlorbutan	35	30
Isobuten	1,2-Dichlor-2-methyl-propan	64	
	Methallylchlorid	33	
Cyclohexen	trans-1,2-Dichlor-cyclohexan		81
	Chlor-cyclohexen		15
Norbornen	exo-2-syn-7-Dichlor-norbornan		40
	exo-2-anti-7-Dichlor-norbornan		34
	cis,exo-2,5-Dichlor-norbornan		1
	2,5- bzw. 2,6-Dichlor-norbornan		1

Titriert man AuCl_3 mit Cyclohexen bei 0° , so kann man das entstandene AuCl in einer Ausbeute von etwa 80 % isolieren. Mit trans-Buten gelingt dies nur zu rund 60 %. Aus dem Filtrat des AuCl fällt in beiden Ansätzen bei längerem Stehen Gold aus. Da die Reaktion nicht eindeutig auf der Stufe des AuCl gestoppt werden konnte, erschien auch die Untersuchung der Stereospezifität dieses Schrittes nicht lohnend.

Die erste Stufe der Reaktion ist also mit einer Chlorierung des Olefins verbunden. Auch der zweite Schritt ($\text{Au}^+ \rightarrow \text{Au}$) liefert Chlorierungsprodukte. Wie die Tabelle 4 zeigt, ist wiederum die Addition gegenüber der Substitution bevorzugt. Im Gegensatz zur Gesamtreaktion findet man aber, daß der sterische Ablauf bei den 2-Butenen praktisch nicht vom Lösungsmittel abhängt.

Zwischenstufen des zweiten Schrittes können AuCl -Olefin-Komplexe sein, die wir daher näher untersucht haben.

4. Gold-Olefin-Komplexe

4.1. Gold(I)-Olefin-Komplexe

Die farblosen, kristallinen Gold(I)-Olefin-Komplexe können nach zwei Verfahren dargestellt werden. Die Umsetzung der Olefine mit Goldchlorwasserstoffsäure wurde schon erwähnt. Günstiger ist die von H. Reinheimer entwickelte Methode, das Alken mit AuCl in Äther reagieren zu lassen. Bisher wurden die Komplexe cyclischer Mono-, Di- und Triolefine sowie offenkettiger Olefine dargestellt^{33,34}. Letztere Reihe erstreckt sich vom Octen-(1) bis zum Octadecen-(1). Stabile Verbindungen erhält man bei Monoolefinen jedoch erst ab C₁₂³⁴. E. Fink³⁵ untersuchte am Beispiel der Decene die Komplexbildungstendenz von Olefinen mit innenständiger Doppelbindung.

Nach der AuCl-Äther-Methode läßt sich außer dem schon bekannten Cyclohexen-Komplex¹⁰ auch der Norbornen-Komplex gewinnen. Dagegen gelingt es nach diesem Verfahren nicht, die entsprechenden Verbindungen von Propen und den isomeren Butenen zu erhalten. Diese Alkene sind aber ebenfalls befähigt, Komplexe mit AuCl zu bilden. Wir können dies allerdings nur indirekt beweisen:

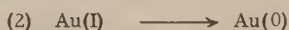
Bei der Umsetzung der Olefine mit einer Suspension von AuCl in Chloroform löst sich die anorganische Goldverbindung weitgehend auf. Aus dem farblosen Filtrat fällt langsam metallisches Gold aus, gleichzeitig entstehen Chlorierungsprodukte. Diese Beobachtung spricht einmal für die Entstehung von löslichen AuCl-Olefin-Komplexen, zum zweiten für ihre Beteiligung an der Reduktion des Gold(I)-chlorids. Diese Annahme läßt sich erhärten, da auch die Zersetzung des isolierbaren Cyclohexen-Komplexes zur Bildung chlorierter Kohlenwasserstoffe führt.

Beim Propen gelang es, durch Abkühlen der Komplex-Lösung auf -60° eine farblose Verbindung auszufällen und zu isolieren. Ab etwa -20° wird das Olefin wieder in Freiheit gesetzt.

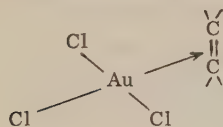
Auch durch die NMR-Spektroskopie läßt sich die Existenz von AuCl-Komplexen des Propens und der Butene beweisen. Setzt man diese Olefine in Deuteriochloroform mit überschüssigem AuCl um, so zeigen sich im NMR-Spektrum des Filtrats zwar kleine, jedoch deutliche und charakteristische Verschiebungen der Signale der Olefin-Protonen (siehe Kap. 4.4).

4.2. Mischkomplexe aus Gold(III)- und Gold(I)-chlorid

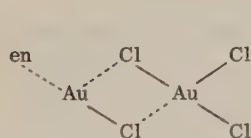
Wir haben also festgestellt, daß die Chlorierung der Olefine in mindestens zwei Stufen stattfindet, entsprechend



Die Reaktion (2) verläuft über einen Gold(I)-Olefin-Komplex. Der Verdacht lag nun nahe, daß auch am ersten Schritt der Reaktion ein Komplex beteiligt ist. Ein solcher Gold(III)-Olefin-Komplex (X) ist bisher aber nicht bekannt. Jedoch wurden nahe Verwandte dieses erwarteten Zwischenproduktes gefunden. Bei der Untersuchung eines $(\text{en} \cdot \text{AuCl}_2)_n$ -Komplexes (en = Olefin), über den H. Dietl³⁶ berichtet hatte, erhielt H. Reinheimer aus Norbornadien Komplexe mit verschiedenem Olefingehalt — $\text{Au}_2\text{Cl}_4 \cdot \text{en}_{1-3}$ — die ein- und dreiwertiges Gold enthalten. Er schlug folgende Strukturformeln vor³⁷:

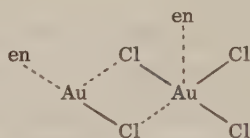


(X)



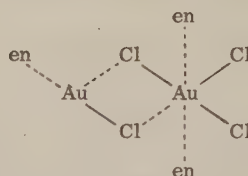
XI

orange



XII

zitronengelb



XIII

hellgelb

Wir haben diese Verbindungen als mögliche Zwischenstufen unserer Reaktion (1) in Betracht gezogen und uns am Beispiel des Norbornens ebenfalls mit ihnen beschäftigt³⁷. Nach unseren üblichen Verfahren (Chloroform, sehr tiefe Temperaturen) haben wir aus Norbornen tatsächlich eine definierte gelbe Verbindung $(\text{C}_7\text{H}_{10})_3 \cdot \text{Au}_2\text{Cl}_4$ erhalten können — zum erstenmal aus einem Monoolefin. Damit ist nachgewiesen, daß dieser Verbindungstyp nicht auf Diolefine beschränkt ist, bei denen sie zuerst beobachtet worden sind. Das NMR-Spektrum (S. 25) zeigt deutlich, daß ein π -Olefin-Komplex vorliegt.

Das Norbornen bildet offenbar auch gelbe Verbindungen mit geringerem Olefingehalt $(\text{C}_7\text{H}_{10}) \cdot \text{Au}_2\text{Cl}_4$ und $(\text{C}_7\text{H}_{10})_2 \cdot \text{Au}_2\text{Cl}_4$, sie konnten aber wegen ihrer großen Zersetzlichkeit

nicht analysiert werden. Je weniger Olefinliganden das Komplex-Molekül enthält, um so instabiler ist es offensichtlich.

Es ist daher verständlich, daß bei den gasförmigen Olefinen (Propen, cis- und trans-Buten, Isobuten) sowie beim Cyclohexen ebenfalls nur die am leichtesten zugänglichen Verbindungen des Typs XIII gefaßt wurden. Die Umsetzung dieser Olefine mit Gold(III)-chlorid in Chloroform bei -60° liefert gelbe, etwas schmierige Substanzen, die in CHCl_3 etwas, in Pentan praktisch nicht löslich sind. Sie schmelzen bei leichter Temperaturerhöhung (etwa auf -20°) und scheiden dann spontan Gold ab. Die Charakterisierung der Komplexe erfolgte durch ihr NMR-Spektrum, durch ihre Reaktivität unter Goldabscheidung und Bildung chlorierter Kohlenwasserstoffe und durch ihre Überführung in Gold-Pyridin-Komplexe (s.u.).

Am Beispiel des cis-Butens wurde auch ein $\text{Au}_2\text{Cl}_4\cdot\text{en}$ -Komplex des Typs XI untersucht. Durch stöchiometrische Umsetzung von AuCl_3 mit Olefin in Äther erhält man eine orangerote Verbindung, die sehr instabil ist. Damit ist aber bewiesen, daß auch die offenkettigen Olefine Mischkomplexe des Typs XI und XIII bilden können. Tabelle 5 gibt einen Überblick über die Stabilitäten der Verbindungen.

Tabelle 5

Zersetzungspunkte der Au_2Cl_4 -Komplexe

Komplex	Norbornen	cis-Buten
$\text{AuCl}\cdot\text{en}$	$90-100^{\circ}$	unterhalb 0°
$\text{Au}_2\text{Cl}_4\cdot\text{en}_3$	$65-70^{\circ}$	-20° bis -10°
$\text{Au}_2\text{Cl}_4\cdot\text{en}$	20° spontan	-40° bis -30°

4.3. Gold-Pyridin-Komplexe

Pyridin bildet mit AuCl_3 ³⁸ und mit AuCl ³⁹ Komplexe im Verhältnis 1 : 1. Man kann die Umsetzung mit Pyridin (pyr) benützen, um π -Olefin-Komplexe auf bequeme Weise unter Rückbildung des Olefins zu zerlegen.

Wendet man diese Methode auf die Mischkomplexe $\text{en}_{1-3}\cdot\text{Au}_2\text{Cl}_4$ an, so erhält man wieder einen "Mischkomplex" $\text{pyr}_2\cdot\text{Au}_2\text{Cl}_4$ als einheitliche kristalline Verbindung. Benutzt man Pentadeutero-pyridin, so läßt sich im Filtrat des Pyridin-Komplexes das freie Olefin

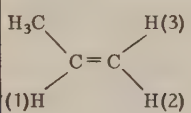
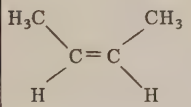
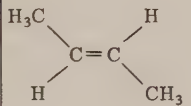
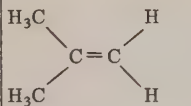
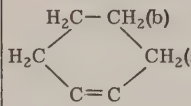
(Norbornen) durch sein NMR-Spektrum nachweisen, damit auch die Existenz von π -Olefin-Komplexen bestätigen.

4.4. Die NMR-Spektren der Gold-Olefin-Komplexe

Die NMR-Spektren der Gold(I)-Olefin-Komplexe sind in Tabelle 6 zusammengestellt.

Tabelle 6

NMR-Spektren der Olefine und ihrer $\text{AuCl}\cdot\text{en}$ - bzw. $\text{Au}_2\text{Cl}_4\cdot\text{en}_3$ -Komplexe (aufgenommen in Deuteriochloroform bei -40° mit TMS als internem Standard auf einem Varian A 60-Spektrometer)

Olefin	Protonen	Olefin	$\text{AuCl}\cdot\text{en}$	$\Delta \tau$	$\text{Au}_2\text{Cl}_4\cdot\text{en}_3$	$\Delta \tau$
	H(1)	4,07	4,07	-		
	H(2)	5,01	5,01	-		
	H(3)	4,96	5,07	+0,11		
	Methyl-	8,27	8,02	-0,25		
	Olefin-	4,44	4,21	-0,23	4,30	-0,14
	Methyl-	8,32	7,98	-0,34	8,11	-0,21
	Olefin-	4,52	4,56	+0,04	4,56	+0,04
	Methyl-	8,35	8,18	-0,17	8,32	-0,03
	Olefin-	5,29	5,40	+0,11		
	Methyl-	8,23	7,83	-0,40		
	Olefin-	4,28	3,96	-0,32	4,22	-0,06
	$\text{CH}_2(\text{a})$ -	8,01	7,62	-0,39	7,81	-0,20
	$\text{CH}_2(\text{b})$ -	8,37	8,29	-0,08	8,37	-
Norbornen	Olefin-	3,98	4,38	+0,40	4,34	+0,36
	Brücken- kopf-	7,13	6,72	-0,41	6,65	-0,48

Alle Komplexe wurden wegen der relativ kleinen Verschiebungen mehrmals vermessen. Dabei erscheinen in Gegenwart von freiem Olefin die Signale der Olefin-Komplexe nur als Mittelwerte zwischen den Komplex- und den Olefinsignalen. Dies deutet auf einen schnellen, reversiblen Austausch zwischen komplex-gebundenem und freiem Olefin hin ⁴⁰. Um daher bei den nur in Lösung herstellbaren Komplexen Fehler durch evtl. vorhandenes freies Olefin zu vermeiden, wurde so verfahren, daß jedes Olefin — gelöst in CDCl_3 — mehrmals hintereinander mit AuCl behandelt wurde, bis sich nichts mehr von der Goldverbindung löste.

Zuerst sollen die Spektren der offenkettigen Olefine und ihrer Gold(II)-Komplexe besprochen werden. Wie die Tabelle 6 zeigt, ist die chemische Verschiebung der olefinischen Protonen recht gering, d.h. die Bindung des Alkens an das Metall scheint nicht sehr stark zu sein. Für eine relativ lockere Bindung spricht auch, daß der Olefinligand leicht wieder abgegeben wird. Stärker werden die Protonen der benachbarten Methylen- und Methylgruppen verschoben. Während bei Propen, trans-Buten und Isobuten die Olefin-Protonen im Komplex geringfügig nach höherem Feld verschoben werden, liegt das entsprechende Signal des cis-Buten-AuCl-Komplexes bei tieferem Feld. E. Fink ³⁵ untersuchte eine Reihe von cis/trans-isomeren Decenen und fand analoge Unterschiede in der Verschiebungsrichtung.

Eine qualitative Deutung dieser Befunde muß von der Theorie der Metall-Olefin-Bindung ausgehen, die von M.J.S. Dewar ⁴¹ entwickelt worden ist. Danach überlappen die π -Elektronen der C=C-Doppelbindung mit einer unbesetzten d-Metall-Hybridfunktion. Das Metallatom versucht diese negative Teilladung durch eine sogenannte "Rückbindung" (back donation) wieder auszugleichen und zwar durch Überlappung von besetzten d-Zuständen mit den antibindenden Orbitalen des Olefins. Die Metall-Olefin-Bindung besteht also aus zwei Anteilen, einer σ - und einer π -Bindung.

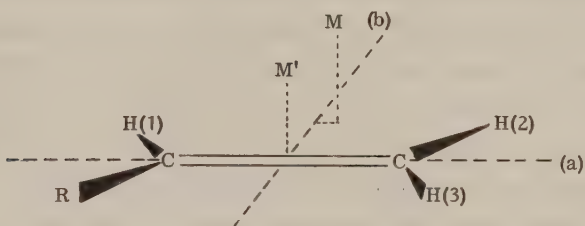
Durch die koordinative Bindung bei der Komplexbildung verarmt das Doppelbindungssystem des Olefins an Elektronen. Dadurch werden die olefinischen Protonen weniger abgeschirmt und somit ihre Resonanzen nach tieferen Feldern verschoben. In entgegengesetzter Richtung wirkt die Rückbindung, die die Elektronendichte am Alken wieder erhöht: Die verstärkte Abschirmung bedingt eine Verschiebung nach höheren Feldern.

Bei den Silber-Komplexen $\text{Ag}^{\oplus}\text{en}_2\text{ClO}_4^{\ominus}$ sind die Olefin-Protonen nach niederem Feld verschoben ⁴⁰, bei den Pt(II)-Komplexen dagegen nach höherem Feld ⁴². Dieses gegen-

sätzliche Verhalten kann — stark vereinfacht — hauptsächlich auf die unterschiedliche Beteiligung von σ - und π -Bindung zurückgeführt werden.

Die chemische Verschiebung der der Doppelbindung benachbarten CH_2 - oder CH_3 -Protonen liegt bei Ag(I) - und Pt(II) -Komplexen hingegen in der gleichen Richtung und in der gleichen Größenordnung wie bei unseren Gold-Komplexen. Ursache dieser Verschiebung nach tieferem Feld ist der induktive Effekt der Alkylgruppen. Durch die koordinative Bindung werden der $\text{C}=\text{C}$ -Doppelbindung Elektronen entzogen, die von den benachbarten CH_2 - oder CH_3 -Gruppen nachgeliefert werden.

H.W. Quinn et al. ⁴⁰ konnten anhand der IR- und NMR-Spektren von Ag-Komplexen nachweisen, daß das Zentralatom M bei einem 1-Alken der allgemeinen Formel



näher bei der endständigen Methylengruppe steht. Es wird also durch den Alkylsubstituenten R aus der ursprünglich symmetrischen Lage M, die es im Äthylen-Komplex einnimmt, in die neue Lage M' verschoben. Durch die Lage M' werden H(2) und H(3) stärker abgeschirmt und ihre Signale weniger nach tiefem Feld verschoben als H(1).

Die unterschiedliche Verschiebung von H(2) und H(3) deuten H. Quinn et al. ⁴⁰ durch einen Feldeffekt des elektrischen Dipolmoments, das vom Metall zum Olefin verläuft. Der elektrische Feldvektor des Zentralatoms in der Lage M' ist mit seinem negativen Ende mehr auf H(3) gerichtet als auf H(2), so daß das Signal von H(3) weniger nach tiefem Feld verschoben ist als das von H(2). Die Autoren stützen sich dabei auf A.A. Bothner-By und C. Naar-Colin ⁴³, die für die größere Abschirmung von H(2) gegenüber H(3) im Propen, ausgehend vom Substituenten R selbst, eine ähnliche Deutung vorgeschlagen haben. Wie die Abbildung 4 zeigt, liegen im AuCl -Propen-Komplex ähnliche Verhältnisse vor.

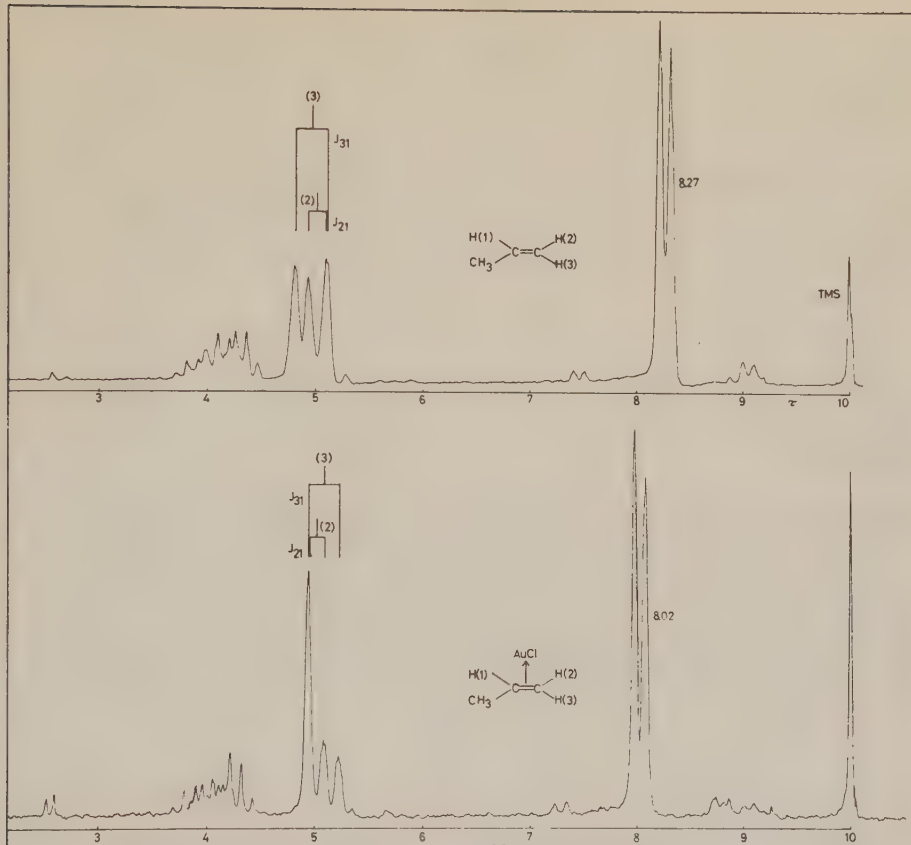
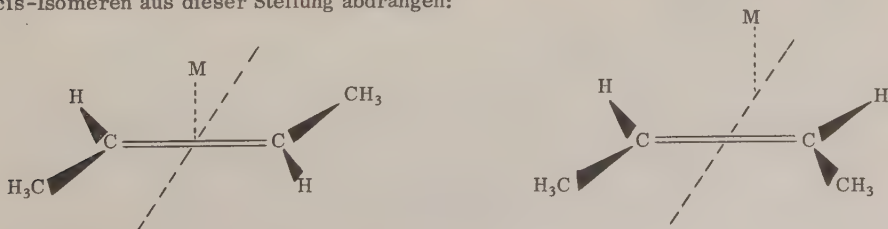


Abbildung 4

NMR-Spektren von Propen und $\text{AuCl}\cdot\text{Propen}$

Auf der Grundlage dieser Theorie von H.W. Quinn läßt sich nun eine Deutung der unterschiedlichen Verschiebungsrichtung der Olefin-Protonen-Signale in den Au(I) -Komplexen von cis- und trans-Buten(2) versuchen. Beim trans-Isomeren dürfte das Zentralatom eine völlig symmetrische Position einnehmen, während es die Alkylgruppen des cis-Isomeren aus dieser Stellung abdrängen:



Beim cis-Isomeren steht das Metallatom nicht mehr senkrecht über der Mitte der C=C-Doppelbindung, es ist vielmehr seitlich versetzt. Somit kann auch nicht mehr eine maximale Überlappung von besetzten d-Zuständen des Metalls mit dem π^* -Orbital des Olefins stattfinden. Während im trans-Komplex die Abschirmung ausreicht, um eine Verschiebung nach höherem Feld zu bewirken, äußert sich die verringerte Abschirmung der Olefin-Protonen in der cis-Verbindung in einer Verschiebung nach tieferem Feld.

Die NMR-Spektren der Misch-Komplexe $\text{Au}_2\text{Cl}_4 \cdot \text{en}_3$, die ebenfalls in Tabelle 6 zusammengestellt sind, zeigen, daß im Prinzip die gleichen Effekte vorliegen, nur sind sie noch weniger ausgeprägt. Leider gelang es nicht, einen entsprechenden Propen-Komplex zu vermessen.

Die NMR-Spektren von Norbornen, $\text{AuCl} \cdot \text{C}_7\text{H}_{10}$ und $\text{Au}_2\text{Cl}_4 \cdot (\text{C}_7\text{H}_{10})_3$ (Abb. 5) zeigen, daß es sich um π -Olefin-Komplexe handelt. Das Spektrum der Au(I)-Verbindung ähnelt noch weitgehend dem des freien Olefins. Das Spektrum des Misch-Komplexes enthält nur eine Molekülsorte, obwohl Olefinmoleküle sowohl mit Au(III) wie mit Au(I) koordiniert sein sollten. Dies deutet wieder auf einen schnellen Austausch der komplex gebundenen Liganden hin.

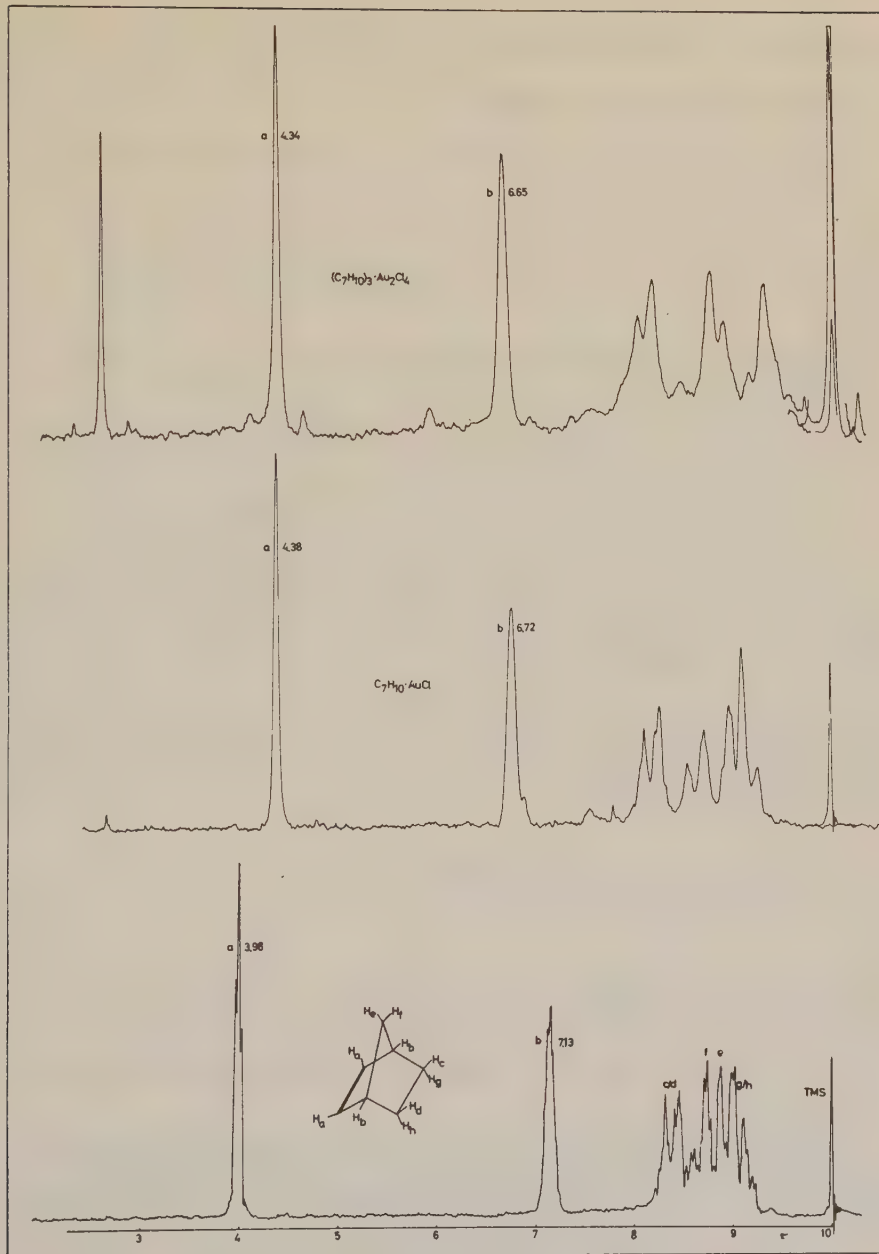


Abbildung 5

NMR-Spektren von Norbornen, $C_7H_{10} \cdot AuCl$ und $(C_7H_{10})_3 \cdot Au_2Cl_4$

5. Zum Ablauf der Reaktion in organischen Lösungsmitteln

5.1. Reaktionen der Gold-Olefin-Komplexe

Wie gezeigt werden konnte, bilden grundsätzlich alle untersuchten Alkene Gold-Olefin-Komplexe. Ihre Darstellung ist allerdings oft an tiefe Temperaturen gebunden. Wir haben nun am Beispiel des Norbornens und cis-Butens, also mit einem stabilen und einem sehr instabilen System, die Reaktionen näher untersucht, die mit der Bildung bzw. Zersetzung der Komplexe verknüpft sind.

Die Darstellung der Mischkomplexe aus AuCl_3 läßt sich stark vereinfacht wie folgt schematisieren: Welcher Komplex sich bildet, hängt von der Stöchiometrie, von der Natur des Olefins und vom Lösungsmittel ab. Bei Olefin-Überschuß entsteht in polaren Lösungsmitteln wie Äther und Chloroform direkt die Substanz XIII. Die Verbindungen XI und XII erhält man entsprechend durch gezielte stöchiometrische Umsetzung. In unpolaren Lösungsmitteln wie Pentan und Tetrachlorkohlenstoff bilden sich keine Mischkomplexe, sondern nur der Au(I)-Komplex. Unterbricht man diese Reaktion, so lagert sich das Gemisch von unumgesetztem AuCl_3 und AuCl -en bei Behandlung mit Äther zu einer Substanz des Typs XI zusammen ⁴⁴.

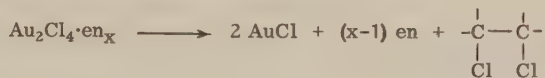
Bei der Darstellung der Mischkomplexe $\text{Au}_2\text{Cl}_4 \cdot \text{en}_{1-3}$ muß zunächst ein Teil des dreiwertigen Goldes in die einwertige Stufe überführt werden. Die Komplexe bilden sich also nach folgender Gleichung:



Tatsächlich findet man selbst bei den tiefsten Temperaturen, bei denen die Komplexe erhalten wurden, also bis herunter zu -70° , gleichzeitig Chlorierungsprodukte, die entweder gaschromatographisch oder mittels der NMR-Spektroskopie nachgewiesen werden konnten.

Diese Gold(I)/Gold(III)-Komplexe, die ein, zwei oder drei Olefin-Liganden enthalten können, reagieren sehr leicht weiter. In Abhängigkeit vom Lösungsmittel und von der

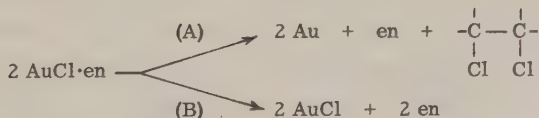
eingesetzten Verbindung sind verschiedene Wege möglich. Sie lassen sich aber alle durch die folgende Gleichung charakterisieren:



In Chloroform kann die Zersetzungs-Reaktion je nach Komplex verschieden ablaufen. Während der $\text{Au}_2\text{Cl}_4 \cdot \text{en}$ -Komplex wieder AuCl liefern muß, da ja sein "en" verbraucht wird, kann der $\text{Au}_2\text{Cl}_4 \cdot \text{en}_3$ -Komplex unmittelbar in den entsprechenden $\text{AuCl} \cdot \text{en}$ -Komplex übergehen. Dabei hellt sich im Verlauf der Reaktion die gelbe Lösung des Mischkomplexes auf und mit Pyridin läßt sich die $\text{AuCl} \cdot \text{pyr}$ -Verbindung abfangen. Der Übergang läßt sich sowohl beim Norbornen wie beim Buten durchführen. Diese Tatsache veranlaßte uns, auch dem Buten-Komplex die Formel mit drei Olefin-Liganden zuzuordnen. Die gleichzeitig stattfindende Chlorierung der Olefine läßt sich ebenfalls nachweisen. Auffällig ist noch die Erhöhung der Reaktivität durch das Lösungsmittel. Während sich der hellgelbe Mischkomplex des Norbornens in Substanz oder in Pentan suspendiert nur langsam zersetzt, läuft die Umwandlung in den Au(II) -Komplex in Chloroform-Lösung bei Raumtemperatur praktisch momentan ab.

In Cyclohexan — vorteilhafter ist Pentan — lassen sich die Zersetzungs-Reaktionen nicht so eindeutig beobachten und unterscheiden, weil sowohl AuCl als auch $\text{AuCl} \cdot \text{en}$ in den Kohlenwasserstoffen unlöslich sind.

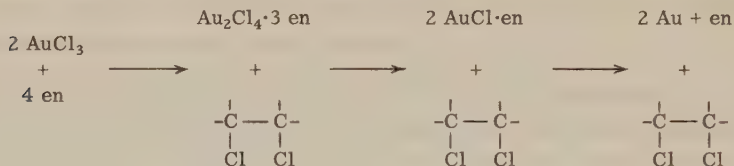
Wie schon erwähnt, zersetzen sich auch Gold(I)-Komplexe und zwar unter Abscheidung von Gold und Bildung chlorierter Kohlenwasserstoffe, wahrscheinlich nach (A)



Da diese Versuche an der festen Substanz vorgenommen wurden und dabei stets auch die Dissoziation des Komplexes in AuCl und Olefin eintritt (B), hat sich die quantitative Gültigkeit der obigen Gleichung nicht bestätigen lassen. Das bei der Spaltung ausgefallene AuCl ist sehr fein verteilt und geht an Luft rasch in Gold über. Zwischen der Dissoziation und der Chlorierungsreaktion läßt sich also nur schwer unterscheiden.

5.2. Die Umsetzung in Chloroform

Man kann nun die einzelnen Schritte, wie sie eben ausgeführt wurden, nacheinander ablaufen lassen. Dies entspricht dann der vollständigen Reduktion von Au(III) zu Au(0). Arbeitet man mit einem Überschuß an Olefin in Chloroform, so wird die Reaktion durch folgendes Schema wiedergegeben:



In jeder Reaktionsstufe entstehen auch Chlorierungsprodukte. Man kann annehmen, daß die bei Raumtemperatur verlaufende "Durchreaktion" ebenfalls über die genannten Zwischenstufen führt, die sich nur bei tiefer Temperatur abfangen lassen. In diesem Falle sollte die "Durchreaktion" in gleicher Weise sterisch verlaufen wie die Summe der Einzelschritte.

Der sterische Ablauf bei der Umsetzung von Gold(III)-chlorid mit den 2-Butenen war, wie wir früher gesehen haben, vom Lösungsmittel abhängig. Während in Chloroform überwiegend die Produkte der trans-Addition entstehen, findet man bei der Reaktion in Cyclohexan die Produkte der cis- und trans-Addition in etwa gleichen Anteilen.

Wir haben die Untersuchung der einzelnen Teilschritte am cis- und am trans-Buten(2) in Chloroform durchgeführt. Die Weiterreaktion der sehr zersetzlichen, in jeder Stufe gebildeten Komplexe wurde durch Umsetzung mit Pyridin gestoppt, um Verfälschungen der Ergebnisse zu vermeiden. Dabei läßt sich die jeweilige Stufe noch zusätzlich durch den Gold-Pyridin-Komplex nachweisen. Tabelle 7 zeigt den stereochemischen Verlauf der Schritte beim cis-Buten, angegeben in Prozent dl-Anteil der erhaltenen 2.3-Dichlorbutane.

Wie man der Tabelle entnehmen kann, verläuft der Schritt (1) $\text{Au(III)} \rightarrow \text{Au}_2\text{Cl}_4 \cdot \text{en}_3$ als einziger nahezu sterisch einheitlich. Aus cis-Buten entsteht praktisch nur das Produkt der trans-Addition, d.l.-2.3-Dichlorbutan. Da unter den Bedingungen der gebildete Misch-Komplex stabil ist, handelt es sich hier nur um die Reduktion von Au(III) zu Au(I),

der sich eine Komplexierung anschließen kann.

Tabelle 7

Stereochemie der Teilschritte bei der Umsetzung von AuCl_3
mit überschüssigem cis-Buten-(2) in CHCl_3

Nr.	Teilschritt	Temperatur	trans-Addukt (%)
1	$\text{AuCl}_3 \longrightarrow \text{Au}_2\text{Cl}_4$	-60°	95-97
2	$\text{Au}_2\text{Cl}_4 \longrightarrow \text{AuCl}$	-30°	76-80
3	$\text{AuCl} \longrightarrow \text{Au}$	$+20^\circ$	75

Bei den weiteren Schritten der Reaktion (2) und (3), bei denen dann die Olefin-Komplexe $\text{Au}_2\text{Cl}_4 \cdot \text{en}_3$ und $\text{AuCl} \cdot \text{en}$ mitwirken, läßt der Vorzug der trans-Addition nach.

5.3. Die Umsetzung in Pentan

Während die Umsetzung in Chloroform über den erwähnten Misch-Komplex als Zwischenstufe verläuft, gelang es uns nicht, in Pentan solche Komplexe abzufangen. Die Ergebnisse unserer Versuche, die Reaktion in einzelne Stufen zu unterteilen, sind in Tabelle 8 zusammengefaßt:

Tabelle 8

Stereochemie der Teilschritte bei der Umsetzung von AuCl_3
mit überschüssigem cis-Buten-(2) in Pentan

Nr.	Teilschritt	Temp.	Lsg.-Mittel	trans-Addukt
1+2	$\text{AuCl}_3 \longrightarrow \text{AuCl}$	-78°	Pentan	90-95 %
1	$\text{AuCl}_3 \longrightarrow \text{AuCl}_3/\text{AuCl} \cdot \text{en}$	-60°	Pentan	90-95 %
2a	$\text{AuCl}_3/\text{AuCl} \cdot \text{en} \longrightarrow \text{AuCl}$	-40°	Pentan	46-50 %
2b	$\text{Au}_2\text{Cl}_4 \cdot \text{en} \longrightarrow \text{AuCl}$	-40°	Pentan	35-45 %
3	$\text{AuCl} \longrightarrow \text{Au}$	$+20^\circ$	Cyclohexan	73 %

Der erste Schritt der Reaktion (1+2) entspricht wieder der Reduktion von Gold(III)-chlorid in die einwertige Stufe. Die Umsetzung, die sich an der sehr langsamen Farb-

aufhellung des eingesetzten AuCl_3 verfolgen läßt, führt bei -78° nach einigen Tagen quantitativ auf die Stufe des einwertigen Goldes. Aus cis-Buten entsteht gleichzeitig fast ausschließlich d.l-Dichlorbutan, also das Produkt der trans-Addition. Daran ändert sich auch nichts, wenn man die Reaktion schon viel früher abbricht (1). Man erhält dabei einen Rückstand, der sich aus unumgesetztem AuCl_3 und AuCl -en-Komplex zusammensetzt.

Filtriert man dieses Gemisch ab und läßt es in Pentan bei leichter Temperaturerhöhung weiter reagieren, so entsteht praktisch spontan Gold(II)-chlorid (2a). Hier finden wir nun den Schritt, der die Produkte der cis- und trans-Addition etwa im Verhältnis 1 : 1 liefert. Wir haben aber, wie gesagt, keine Anzeichen für die intermediäre Bildung eines Au_2Cl_4 -Komplexes gefunden.

Wenn man jedoch den — auf anderem Weg dargestellten — Au_2Cl_4 -en-Komplex bei -40° zersetzt (2b), so zeigt sich, daß sich dieser Komplex wie das Gemisch $\text{AuCl}_3 + \text{AuCl}$ -en verhält, ja daß hier sogar das cis-Addukt etwas bevorzugt auftritt. Die fehlende Stereoselektivität in dieser Stufe (2) hängt also nicht davon ab, ob man von dem Mischkomplex oder dem Gemisch $\text{AuCl}_3/\text{AuCl}$ -en ausgeht.

Die letzte Stufe der Reaktion $\text{Au(II)} \rightarrow \text{Au(0)}$ verläuft wieder unter überwiegender trans-Addition.

Die gleichen Versuche haben wir auch am trans-Buten durchgeführt. Da sie praktisch dieselben Ergebnisse liefern, kann auf ihre Wiedergabe hier verzichtet werden.

5.4. Vorstellungen zum Ablauf der Durchreaktion

Der sterische Ablauf der einzelnen Teilschritte sollte nun das Material zur Erklärung des Gesamtablaufs der Reaktion liefern. Wir wollen dazu die Tabellen 7 und 8 miteinander vergleichen (s. Schema).

Zu Beginn der Reaktion liegt nur dreiwertiges Gold vor. Es läßt sich bei entsprechend tiefen Temperaturen ohne eine Mitwirkung der Mischkomplexe zumindest teilweise reduzieren (1). Dieser Schritt ist vom Lösungsmittel unabhängig, da immer fast ausschließlich eine trans-Addition erfolgt. Deswegen darf man auch auf eine gleiche oder ähnliche Vorstufe schließen. Wir nehmen an, daß die Reaktion in allen Lösungsmitteln über einen Olefin-Komplex des reinen Gold(III)-chlorids — AuCl_3 -en (X) — verläuft.

Ebenfalls weitgehend vom Lösungsmittel unabhängig verläuft der Schritt von Gold(I) zu metallischem Gold (3). Zwischenstufe dieser Reaktion, bei der die trans-Addition etwas bevorzugt ist, ist der AuCl-Olefin-Komplex.

Stufe	Pentan	trans (%)	Chloroform	trans (%)
1	$2 \text{ AuCl}_3 + 2 \text{ en}$ $\downarrow$ $\text{AuCl}_3 + \text{AuCl} \cdot \text{en}$ $\downarrow$	90-95	$2 \text{ AuCl}_3 + 4 \text{ en}$ $\downarrow$ $\text{Au}_2\text{Cl}_4 \cdot \text{en}_3$ $\downarrow$	95
2	AuCl $\downarrow$ AuCl	46-50	$\text{AuCl} \cdot \text{en}$ $\downarrow$	76-80
3	Au $\downarrow$ Au	73	Au $\downarrow$ Au	75
	aus (1+2+3) berechnet	70-73	berechnet	82-85
	aus (2+3) berechnet	55-58	berechnet	76-78
	"Durchreaktion" (20 ⁰)	46-52	"Durchreaktion"	75-78

Damit ist die mittlere Stufe (2), also der Übergang $\text{Au}_2\text{Cl}_4 \rightarrow 2 \text{ AuCl}$ entscheidend für die Abhängigkeit der Reaktion vom Lösungsmittel. Während der Ablauf in Chloroform übersichtlich ist (von $\text{Au}_2\text{Cl}_4 \cdot \text{en}_3$ zum $\text{AuCl} \cdot \text{en}$ -Komplex), liegt in unpolaren Lösungsmitteln ein Gemisch aus AuCl_3 und $\text{AuCl} \cdot \text{en}$ vor, dessen Umsetzung nach folgender Gleichung verläuft:



Dies bedeutet, daß das chlorierende Agens AuCl_3 an einem mit AuCl komplexierten Olefin angreift, während der in Chloroform entstehende Komplex $\text{Au}_2\text{Cl}_4 \cdot \text{en}_3$ zwei Liganden besitzt, die mit Au(III) koordiniert sind. Damit sind hier die Voraussetzungen für eine direkte Umsetzung von AuCl_3 mit Olefin gegeben (vgl. Formel X), von der wir ja wissen, daß sie bevorzugt zur trans-Addition führt. Die Umsetzung des AuCl_3 mit $\text{AuCl} \cdot \text{en}$ scheint nach einem komplizierten Mechanismus stereospezifisch zu verlaufen.

Wie die am Schluß des Schemas aufgeführten Zahlen zeigen, setzt sich die Gesamtreaktion bei Raumtemperatur nicht einfach aus der Summe der einzelnen Teilschritte zusammen, zumindest nicht in Pentan. Berücksichtigt man das unterschiedliche Gewicht der beiden Teilreaktionen (2) und (3), so spielen offenbar nur sie eine Rolle bei der "Durchreaktion". Der Schritt (1) hat nur die Aufgabe, die Reaktion einzuleiten. Sobald einmal AuCl vorhanden ist, reagiert — wie oben beschrieben — das Gold(III)-chlorid nicht mehr mit freiem, sondern mit an AuCl gebundenem Olefin.

5.5. Die Gesamtreaktion im wäßrigen System

Am Anfang der Arbeit wurde ausgeführt, daß die Durchreaktion der zweiwertigen Pd-Salze in H_2O über Olefin-Komplexe verläuft. Da nun bei der Umsetzung von dreiwertigem Gold im nichtwäßrigen System Olefin-Gold-Komplexe eine Rolle spielen, liegt es nahe, eine ähnliche Beteiligung auch für die Reaktionen in Wasser anzunehmen. Auf einen Mechanismus wie bei der Olefin-Oxidation mit Palladiumchlorid deutete schon hin, daß in beiden Fällen die gleichen Carbonylverbindungen entstehen.

Der Äthylen-Pd(II)-Komplex zersetzt sich im wäßrigen System sofort unter Bildung von Acetaldehyd und Salzsäure. In Analogie dazu haben wir, da wir keinen reinen Gold(III)-Komplex besitzen, einen gelben Mischkomplex (XIII) des cis-Butens mit Wasser bei $0-20^\circ$ umgesetzt. Die Zersetzung läuft sofort unter Bildung von Methyläthylketon ab, das Hauptprodukt der Umsetzung ist. Führt man die gleiche Reaktion nicht mit Wasser, sondern mit D_2O durch, so enthält das entstehende Keton kein Deuterium. Dies spricht wie beim Pd für eine intramolekulare Hydridwanderung. Damit ist nahegelegt, daß die Umsetzung von AuCl_3 mit Olefinen in Wasser im Prinzip nach dem gleichen Schema erfolgt wie die des PdCl_2 .

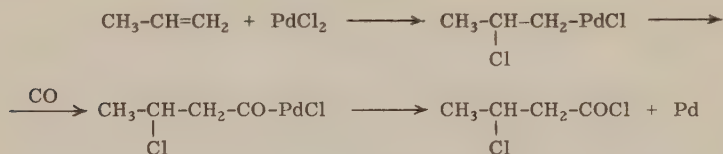
6. Mechanistische Betrachtungen

6.1. Reaktionen von Metallverbindungen mit Olefinen

Olefine werden gewöhnlich elektrophil angegriffen. Bei der Komplexbildung verarmt aber das π -Elektronensystem durch die Donor-Bindung zum Metall an Elektronen. Dadurch kann die Doppelbindung mit nucleophilen Agenzien reagieren, wobei das Metall, z.B. Pd, gleichzeitig die beiden Elektronen unter Reduktion übernimmt. Umsetzungen

Für die sich anschließende Zersetzung des σ -Komplexes kann sowohl ein ionischer ⁴⁸ wie ein nichtionischer Mechanismus diskutiert werden ^{7,8}.

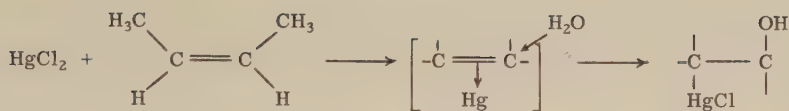
Während Einschleibungsreaktionen zwischen die Metall-Sauerstoff-Bindung bekannt sind, gibt es für den Fall der Insertion zwischen eine Metall-Halogen-Bindung nur wenige Beispiele. Nach R.F. Heck ⁴⁷ ist eine von J. Tsuji et al. ⁴⁹ entdeckte Reaktion, die Bildung von 3-Chlor-propionylchlorid aus Äthylen, Kohlenmonoxid und PdCl_2 eine doppelte Insertionsreaktion. Analog reagiert Propylen:



Tsuji selbst hat einen ionischen Mechanismus vorgeschlagen. Für die Halogenierung von Olefinen durch Metallverbindungen gibt es zwar eine Reihe von Beispielen, die aber nicht über Olefin-Komplexe formuliert worden sind. So handelt es sich bei der Umsetzung von Cu(II) -Halogeniden ⁵⁰ um einen Ein-Elektronen-Übergang von Cu(II) zu Cu(I) , zum zweiten wurden die Reaktionen bei knapp 300° durchgeführt. So ist es nicht verwunderlich, daß die kinetischen Untersuchungen gegen eine Beteiligung von komplexen Zwischenstufen sprechen. Man vermutet vielmehr eine Oberflächenreaktion zwischen dem Metallhalogenid und dem Olefin. Dabei wird die Doppelbindung elektrophil angegriffen und es bilden sich trans-Dichlor-Addukte. Die Umsetzung von CuCl_2 mit Acrylnitril, die bei relativ niederen Temperaturen untersucht wurde, führt ebenfalls zu Chlorierungsprodukten. Man nimmt zwar einen Olefin-Komplex als Übergangszustand an, die Halogenierung soll aber durch freies Halogen bewirkt werden ⁵¹.

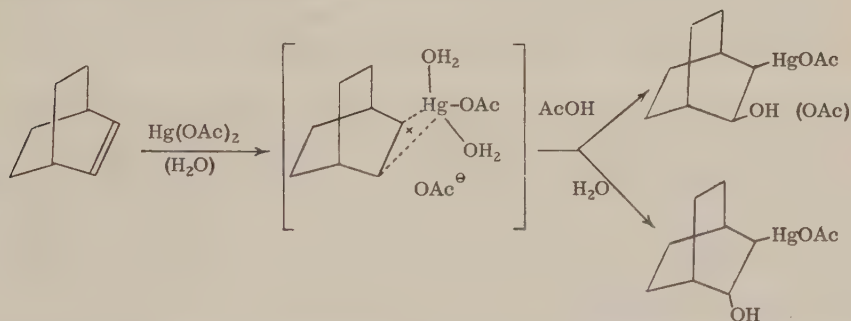
6.2. Der sterische Ablauf

Die Insertionsreaktion sollte nach Heck zu einem cis-Addukt führen ⁴⁷. Damit stimmt jedoch nicht überein, daß bei der Umsetzung von cis-Buten mit HgCl_2 das entstandene Oxymetallierungsprodukt eine threo-Verbindung ist, also durch trans-Addition entstanden sein muß ⁵²:

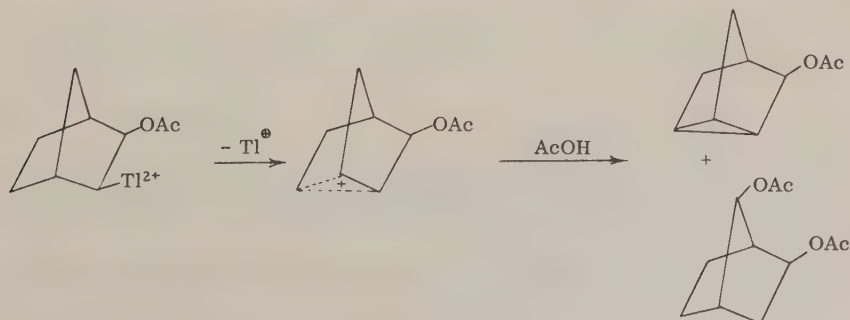


Dies beruht wahrscheinlich darauf, daß der intermediär gebildete Olefin-Komplex "von außen" in einer $\text{S}_{\text{N}}2$ -Reaktion vom Lösungsmittel Wasser angegriffen wird ⁴⁷.

Bicyclische Olefine, die recht stabile σ -Komplexe bilden können, eröffnen die Möglichkeit, den sterischen Ablauf bei Quecksilber- und Thallium-Verbindungen nachzuprüfen. Das Oxymercurierungsprodukt des Norbornens ⁵³ hat die cis,exo-Struktur, weil die Ringspannung einen Rückseiten-Angriff verhindert ⁵⁴. Ähnliches gilt für das Bicyclo(2.2.2)octen-(2). Wegen der geringeren sterischen Hinderung können aber hier stark nucleophile Lösungsmittelmoleküle den π -Komplex — wiederum nach $\text{S}_{\text{N}}2$ — angreifen und so zu einer trans-Addition führen ⁵⁵:



Aus $\text{Tl}(\text{III})$ und Norbornen bilden sich ebenfalls die cis,exo-Verbindungen. Sie erleiden in Eisessig Acetolyse ⁵⁶. Da dabei Umlagerungsprodukte entstehen, muß bei der Weiterreaktion primär die Tl-C -Bindung ionisieren und sich ein Carbonium-Ion bilden.



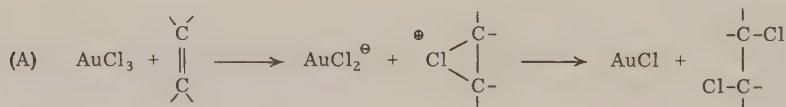
Die Reaktion des PdCl_2 ⁴⁶, bei der sich der σ -Komplex nicht abfangen läßt, führt ebenfalls zu Umlagerungsprodukten. Dies spricht wieder für eine Carbonium-Ion-Zwischenstufe:



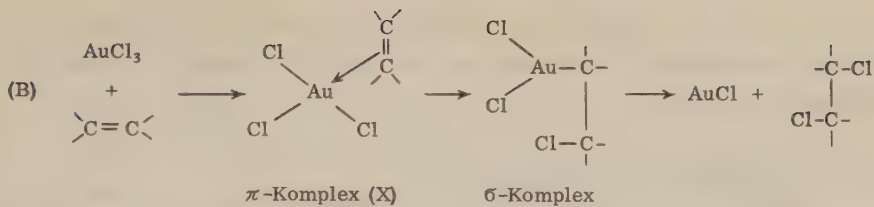
6.3. Die Reaktion von Gold(III)-chlorid mit Olefinen

Wir können nun überlegen, welcher Reaktionstyp der Durchreaktion der Goldchloride zugrunde liegt. Es kann sich allerdings beim derzeitigen Stand nur darum handeln, verschiedene Möglichkeiten als Grundlage für weitere, besonders kinetische Untersuchungen zu diskutieren.

Bei den ersten beiden Reaktionsschritten (1) und (2) (siehe Schema S. 31) wird Au(III) zu Au(I) reduziert, gleichzeitig entstehen Dichlorverbindungen. Diese Anlagerung könnte — ähnlich wie bei den Cu(II) -Halogeniden — direkt durch AuCl_3 bewirkt werden (Mechanismus A). Dies gilt besonders für die Stufe (1), an der nur Gold(III)-chlorid und Olefinmoleküle beteiligt sind und die stereospezifisch — über ein Chloronium-Ion — als trans-Addition abläuft:

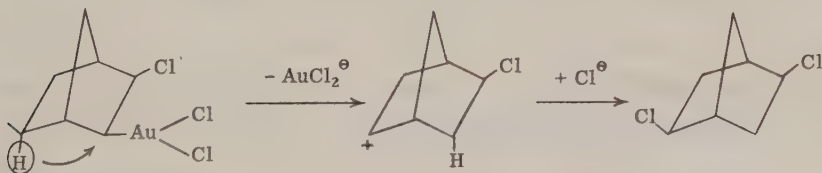


Man kann aber auch annehmen, daß die Reaktion über einen Gold(III)-Olefin-Komplex verläuft (Mechanismus B). Solche Komplexe konnten bisher nicht gefaßt werden, da sie vermutlich zu instabil sind. Wir finden aber diese Anordnung als Bestandteil der Mischkomplexe des Typs $\text{Au}_2\text{Cl}_4 \cdot \text{en}_3$, deren Zersetzung in Chloroform ebenfalls bevorzugt zur trans-Verbindung führt. Es tritt nun für beide Fälle die Schwierigkeit auf, den sterischen Ablauf der Reaktion zu erklären. Die erste Stufe der Komplexzersetzung dürfte wie beim Pd(II) eine cis-Einschiebungsreaktion unter Bildung eines σ -Komplexes darstellen:



Goldalkyl-Verbindungen der Zusammensetzung $\text{R}-\text{AuBr}_2$ wurden schon beschrieben ⁵⁷. Sie zersetzen sich bei höherer Temperatur, wobei neben AuBr ein Alkylbromid entsteht. Über den Mechanismus dieser Umsetzung liegen keine Untersuchungen vor. Damit in unserem Fall die trans-Dichlorverbindung gebildet wird, müssen wir annehmen, daß ein Chlorid-Ion von der der Au-C-Bindung entgegengesetzten Seite her angreift. Ob dieser Angriff direkt am Goldalkyl oder erst nach Ausbildung einer ionischen Zwischenstufe erfolgt, in der das $\text{AuCl}_2^\ominus$ -Ion die cis-Stellung abschirmt, können wir nicht unterscheiden. Zumindest beim Norbornen scheint intermediär ein Carbonium-Ion aufzutreten, da Produkte einer Wagner-Meerwein-Umlagerung gefunden wurden.

Bei der zweiten Reaktionsstufe in Pentan entstehen die cis- und trans-Verbindungen in etwa gleichen Anteilen. Hier greift das Gold(III)-chlorid Olefinmoleküle an, die mit AuCl komplexiert sind. Die Voraussetzungen für eine Einschiebungsreaktion sind nicht mehr gegeben. Der Angriff an die C=C-Doppelbindung erfolgt nunmehr intermolekular. Der weitere Verlauf der Umsetzung bleibt ohne nähere Untersuchung unklar. Dies gilt auch für die Reaktion des Norbornens, besonders für die Bildung des cis,exo-2,5-Dichlor-norbornans. Hier erscheint ein 2,6-Hydrid-Shifts möglich:



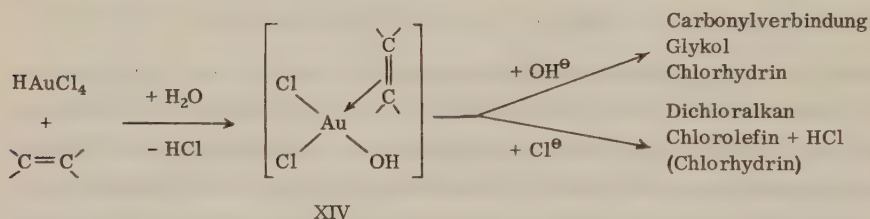
Da das chlorierte Norbornyl-Kation diese Reaktion gewöhnlich, d.h. bei der Umsetzung mit Chlor, nicht zeigt, muß man eine Beteiligung des Metalles annehmen.

Auch über die Reaktion des Gold(I)-chlorids mit Olefinen läßt sich keine genauere Aussage machen. Es könnte Gold(I) in Gold und Gold(III)-chlorid disproportionieren, das

dann chlorierend wirkt. Möglich ist aber auch ein ähnlicher Reaktionsablauf wie bei den Cu(II)-Verbindungen^{50,51}. Zwischen den verschiedenen Möglichkeiten läßt sich bis jetzt nicht unterscheiden.

6.4. Der Reaktionsablauf im wäßrigen System

Bei der Reaktion im wäßrigen System findet man — abgesehen vom Cyclohexen — die gleichen Produkte, wie wir sie von der Olefin-Oxidation mit PdCl₂ her kennen. Weiterhin liefert auch die Zersetzung des Au₂Cl₄·(C₄H₈)₃-Komplexes Methyläthylketon. Diese Ergebnisse sprechen dafür, daß die Umsetzung der Olefine mit Goldchlorwasserstoffsäure im wäßrigen System nach einem ähnlichen Mechanismus abläuft wie die Smidtsche Synthese. Neu ist das Auftreten von Chlorhydrinen, Chlorolefinen und Dichloralkanen. Ähnlich den Umsetzungen von Pd(II) und Tl(III) kann man auch beim Gold einen Hydroxo-Komplex (XIV) annehmen und folgendes Reaktionsschema aufstellen:



Nach diesem Schema lassen sich auch die beobachteten Nebenprodukte erklären. Die Durchreaktion der Olefine mit dreiwertigen Goldverbindungen beruht demnach auf der Konkurrenz zwischen dem Angriff von OH[⊖] und Cl[⊖], zwischen der Oxidation und der Chlorierung. Während die Komplexe der Butene und des Propens — wie die des PdCl₂ — sehr hydrolyseempfindlich sein sollten, könnten beim stabileren Cyclohexen-Komplex beide Reaktionen in etwa gleichberechtigt ablaufen.

7. Experimenteller Teil

7.1. Darstellung der Goldchloride

Darstellung von Goldchlorwasserstoffsäure

Metallisches Gold wird in einer Porzellanschale auf dem Dampfbad vorsichtig in Königswasser gelöst. Um die überschüssige Salpetersäure zu verdrängen, wird die Lösung mehrmals fast bis zur Trockne eingedampft und jeweils mit konzentrierter Salzsäure wieder aufgenommen. Sobald Nitrat-Freiheit erreicht ist, engt man am Rotationsverdampfer zur Trockne ein. Man erhält in praktisch quantitativer Ausbeute Goldchlorwasserstoffsäure in Form eines orangeroten Kristallkuchens, der im Vakuum über P_2O_5 und KOH getrocknet wird.

Darstellung von Gold(III)-chlorid ⁵⁸

Goldchlorwasserstoffsäure wird in einem 500-ml-Dreihalskolben, der mit Gaseinleitungsrohr, KPG-Rührer und Thermometer versehen ist, im Chlor-Strom auf $190-200^{\circ}$ erhitzt. Die Schmelze wird im Verlauf von 2-3 Tagen fest. In quantitativer Ausbeute erhält man die dunkelroten bis violetten Kristalle des Gold(III)-chlorids. Das anhaftende Chlor wird durch Pulverisieren des Kristallkuchens im Stickstoffstrom sorgfältig entfernt. $AuCl_3$ wird in einem Schlenkrohr unter Stickstoff aufbewahrt.

Darstellung von Gold(I)-chlorid ⁵⁸

Gold(I)-chlorid wird nach dem gleichen Verfahren aus Gold(III)-chlorid im HCl-Strom bei 190° dargestellt. Man erhält ein zitronengelbes Pulver, das unter Stickstoff aufbewahrt wird.

7.2. Die Umsetzung der Olefine mit Goldchlorwasserstoffsäure

Allgemeine Vorschriften:

Goldchlorwasserstoffsäure wird in wäßriger Lösung mit Monoolefinen unter Rühren umgesetzt. Gewöhnlich arbeitet man mit 25 ccm einer 0,1m Lösung. Flüssige oder feste Alkene werden in zwei- bis dreifachem Überschuß unter Schütteln eingesetzt. Gasförmige Olefine werden durch die Goldsalz-Lösung geleitet. An das Reaktionsgefäß schließen sich einmal eine mit Eis-Kochsalz gekühlte Falle an, um leichtflüchtige

Reaktionskomponenten aufzufangen, zum zweiten ein Quecksilberüberdruckventil, damit die Umsetzung unter einem leichten Überdruck abläuft. Man rührt bei Raumtemperatur solange, bis alles Gold quantitativ ausgefallen ist. Dies zeigt sich an der Farbaufhellung der Lösung und an der negativen Reaktion mit Zinn(II)-chlorid.

Nach Beendigung der Reaktion wird vom metallischen Gold abgesaugt. Die wäßrige Phase wird zwei- bis dreimal mit je 2-3 ccm Äther extrahiert und mit dem Inhalt der Falle vereinigt. Abdestillieren des Äthers liefert einige wenige Tropfen einer gelbbraunen Flüssigkeit, die bei längerem Stehen meist verharzt.

Gewöhnlich wird die Äther-Lösung direkt für die analytische Gaschromatographie eingesetzt. Die Auftrennung des Reaktionsgemisches erfolgt an einer 3-m-Polyäthylenglykol-Säule (PÄG, Molekulargewicht 4000). Die einzelnen Komponenten wurden durch ihre Retentionszeiten identifiziert. Dazu stand synthetisches bzw. käufliches Vergleichsmaterial zur Verfügung. Die Hauptprodukte jeder Umsetzung wurden präparativ abgetrennt und einzeln identifiziert.

Die Charakterisierung der Carbonylverbindungen erfolgte mit 2,4-Dinitrophenylhydrazin (DNP-Hydrazin) in schwefelsaurer Lösung. Diese Umsetzung wurde meist direkt mit dem erhaltenen Reaktionsgemisch durchgeführt. Andere Reaktionskomponenten wurden entweder durch Destillation oder durch präparative Gaschromatographie abgetrennt. Die Verbindungen wurden durch ihre IR- und NMR-Spektren und, wenn genügend Substanz vorhanden war, durch die CH-Analyse identifiziert.

Die quantitative Auswertung der erhaltenen Gaschromatogramme lieferte den Anteil der einzelnen Reaktionskomponenten. Dazu wurden die Peak-Flächen ausplanimetriert. Flächenfaktoren wurden nicht bestimmt. Das Rohgewicht der DNP-Hydrazone gestattete die Bestimmung der absoluten Ausbeute der Carbonylverbindungen.

Bei den Umsetzungen der einzelnen Olefine ergaben sich geringfügige Unterschiede, die im folgenden Teil aufgeführt sind.

Propylen

Die Umsetzung von Propylen mit 25 ccm einer 0,1m HAuCl_4 -Lösung benötigte zur völligen Reduktion des Golds 12-15 Stunden, wobei das Olefin aus einem Gasometer eingespeist wurde. Nach dem Absaugen wurde die wäßrige Phase mit einem geringen Überschuß einer schwefelsauren DNP-Hydrazin-Lösung versetzt. Durch Abfiltrieren

und Trocknen über P_2O_5 bei $60^0/5$ mm erhielt man 625 mg (2,6 mMol) DNP-Hydrazon (65%). Nach dreimaligem Umkristallisieren aus abs. Äthanol schmilzt die Substanz bei $122-123^0$. Mischschmelzpunkt mit Aceton-2,4-DNP-Hydrazon $123-124^0$.

1,469 mg Substanz 0,317 ccm N_2 bei 25^0 und 714 Torr

$C_9H_{10}N_4O_4$ (238,2) Ber. N 23,52 Gef. N 23,22

Nach Vereinigung mehrerer Parallelumsetzungen wurde die wäßrige Phase destilliert und das Destillat in CCl_4 aufgenommen. IR- und NMR-Spektrum ($\tau = 7,89$; Singulett) sind identisch mit denjenigen des Acetons.

Eine weitere Parallelumsetzung wurde mit Äther extrahiert und gaschromatographisch analysiert (140^0 - Strömung 2,9 l H_2 /Stde.). Man erhielt 61% Aceton (Retentionszeit 1,1 Min.), 18% 1-Chlor-propanol-(2) (10,8 Min.), 9% 2-Chlor-propanol-(1) (14,0 Min.), 3% Propandiol-(1.2) (46,5 Min.). Bei Umsetzungen mit einer 0,4 bzw. 0,7m $HAuCl_4$ -Lösung findet man gaschromatographisch noch etwa 8% 1,3-Dichlor-propan (Ret.-Zeit 6,41 Min.). Die quantitative Goldabscheidung wurde wie folgt überprüft:

Eingesetzt: 3,417 g $HAuCl_4 \cdot 4 H_2O$ (8,28 mMol)

Gefunden: 1,613 g Au (8,19 mMol), d.h. 98,9%

cis-Buten-(2)

Die Umsetzung von cis-Buten mit 25 ccm einer 0,1m Goldchlorwasserstoffsäure-Lösung benötigt 6-8 Stunden. Nach Absaugen des Golds wird in der wäßrigen Phase das DNP-Hydrazon des Methyläthylketons gefällt. Man erhält 877 mg (3,5 mMol), das sind 93%. Zweimaliges Umkristallisieren des Hydrazons aus abs. Alkohol liefert die reine Substanz vom Schmelzpunkt $112-113^0$. Mischschmelzpunkt 113^0 .

2,004 mg Substanz 0,404 ccm N_2 bei 26^0 und 726 Torr

$C_{10}H_{12}N_4O_4$ (252,2) Ber. N 22,21 Gef. N 22,06

Eine Parallelumsetzung wird nach Absaugen des ausgefallenen Golds mit Äther extrahiert und gaschromatographiert (140^0 - 3,0 l H_2 /Stde.). Man erhält 93% Methyläthylketon (1,5 Min.), 7% unbekannte Substanz (4,2 Min.).

trans-Buten-(2)

Die Reaktion mit 25 ccm einer 0,1m HAuCl_4 -Lösung dauert 8-10 Stunden. Nach Absaugen des Golds wird das DNP-Hydrason gefällt. Man erhält 478 mg (1,9 mMol), also 51%. Das Hydrason wird dreimal aus abs. Äthanol umkristallisiert und schmilzt bei $112-113^\circ$. Mischschmelzpunkt mit Butan-2-on-2,4-dinitrophenylhydrazon 113° .

3,597 mg Substanz 6,254 mg CO₂ 1,600 mg H₂O

1,800 mg Substanz 0,363 ccm N₂ bei 25° und 726 Torr

$$\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{N}_4\text{O}_4 \text{ (252,2)} \quad \text{Ber.} \quad \text{C } 47,62 \quad \text{H } 4,80 \quad \text{N } 22,21$$

Gef. C 47,45 H 4,98 N 22,07

Eine Wiederholung liefert 467 mg DNP-Hydrazon.

Die gaschromatographische Analyse der Äther-Lösung ergibt 72% Methyläthylketon (1,5 Min.), 9% unbekannte Substanz (4,2 Min.), 17% unbekannte Substanz (11,6 Min.).

Isobuten

Die Reaktion benötigt 6-8 Stunden. Die Fällung mit DNP-Hydrazin liefert 223 mg (0,9 mMol) Isobutyraldehyd-DNP-Hydrazone, das sind 24 %. Zur Untersuchung, ob auch Methacrolein entstanden ist, wurde eine weitere Umsetzung bei Normaldruck fraktioniert destilliert. Das Destillat wurde in DNP-Hydrazin-Lösung aufgefangen. Nach den Feststellungen von Kratzer ¹⁶ soll sich bei dieser Wasserdampf-Destillation das Methacrolein in den ersten Fraktionen anreichern, während gegen Schluß der Destillation fast reiner Isobutyraldehyd übergeht. Dementsprechend wurden drei Fraktionen, davon nur wenige Tropfen als erste Fraktion aufgefangen. Die so erhaltenen Hydrazone wurden aus abs. Alkohol umkristallisiert.

Die zweite und dritte Fraktion (Schmp. 182°, Lit. 182°) bestehen aus dem DNP-Hydrazone des Isobutyraldehyds.

4,462 mg Substanz 7,838 mg CO₂ 1,900 mg H₂O

2,196 mg Substanz 0,449 ccm N₂ bei 25° und 724 Torr

$$\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{N}_4\text{O}_4 \text{ (252,2) Ber. C 47,62 H 4,80 N 22,31}$$

Gef. C 47,94 H 4,76 N 22,31

Das NMR-Spektrum, aufgenommen in gesättigter CDCl_3 -Lösung, zeigt 5 Signale im Verhältnis 6:1:3:1:1 bei 8,77 τ (Methylgruppe), 7,31 τ (t-H-Atom), 1,7-2,6 τ (Phenylprotonen), 1,03 τ (Aldehyd-Proton) und bei -0,86 τ (N-H-Proton).

Auch die sehr geringfügige erste Fraktion vom Schmelzpunkt 169-171° besteht nach Ausweis ihres NMR-Spektrums aus dem DNP-Hydrason des Isobutyraldehyds.

Eine Parallelumsetzung wurde gaschromatographiert:

a) 3 m Siliconöl XE 60 + 3 m Siliconfett (63° - 1,7 l H_2 /Stde):

Hauptprodukt t-Butanol (8,8 Min.), Methallylchlorid (13,6 Min.)

b) 3 m Carbowax Dioleat 4000 (52° - 2,9 l H_2 /Stde.):

Es wurde kein Methacrolein gefunden.

Cyclohexen

Die Umsetzung von Cyclohexen mit 25 ccm einer 0,1m Goldchlorwasserstoffsäure-Lösung benötigt zur quantitativen Goldabscheidung 12-15 Stunden. Dabei tritt nach etwa 1 Stunde die Stufe des farblosen AuCl -Komplexes auf. Nach dem Absaugen des Metalls wird die wäßrige Phase mit einem geringen Überschuß von DNP-Hydrazin-Lösung versetzt. Nach dem Absaugen und Trocknen über P_2O_5 bei 60°/5 mm erhält man 401 mg Hydrazon (38 %, bezogen auf das Hydrazon des Cyclohexanons). Die Parallelumsetzung liefert 429 mg (41 %).

Es handelt sich um ein Gemisch mehrerer DNP-Hydrasone, die aus abs. Äthanol fraktioniert umkristallisiert wurden. Man erhält:

1. Fraktion: Rotes 2,4-DNP-Hydrason einer unbekannten Carbonylverbindung, Schmelzpunkt 210-212°.

3,731 mg Substanz 7,130 mg CO_2 1,510 mg H_2O

$\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{N}_4\text{O}_4$ (276,3) Ber. C 52,17 H 4,38

Gef. C 52,15 H 4,53

2. Fraktion: Orangebraunes 2,4-DNP-Hydrason des Formyl-cyclopentans, Schmelzpunkt 155° (Lit. 160°). Mischschmelzpunkt mit dem 2,4-DNP-Hydrason des Cyclohexanons (160°) 143-145°.

3,566 mg Substanz 6,714 mg CO₂ 1,500 mg H₂O

1,885 mg Substanz 0,345 ccm N₂ bei 25° und 725 Torr

C₁₂H₁₂N₄O₄ (278,3) Ber. C 51,79 H 5,07 N 20,14

Gef. C 51,38 H 4,71 N 20,00

Das NMR-Spektrum der Verbindung weist folgende Signale mit einer Intensität von 1:1:3:9 bei -1,06 τ , 1,00 τ und im Bereich von 2,6/1,55 τ bzw. 7,30/8,30 τ aus, die sich dem N-H-, dem Aldehyd-, den Phenylprotonen und den H-Atomen des Cyclopentan-rings zuordnen lassen.

3. Fraktion: Orangefarbenes 2,4-DNP-Hydrazon des Cyclohexanons, Schmelzpunkt 160°. Mischschmelzpunkt 160°.

2,041 mg Substanz 0,387 ccm N₂ bei 26° und 716 Torr

C₁₂H₁₂N₄O₄ (278,3) Ber. N 20,14 Gef. N 20,14

Parallelumsetzungen von Cyclohexen mit 0,1m H₂AuCl₄-Lösung wurden nach dem Absaugen des Golds mit Äther extrahiert und an einer PÄG-Säule analytisch aufgetrennt (140° - 3,0 l H₂/Stde.). Die Identifizierung der einzelnen Verbindungen erfolgte durch ihre Retentionszeiten und durch Beimischung von synthetischen Vergleichsmaterialien. Man erhält fünf Hauptpeaks, die wie folgt zugeordnet wurden:

- (1) 1-Chlor-cyclohexen (6,3 Min.)
- (2) unbekannte Carbonylverbindung (10,8 Min.)
- (3) Cyclohexanon (12,4 Min.)
- (4) trans-1,2-Dichlor-cyclohexan (26,4 Min.)
- (5) trans-Chlor-cyclohexanol-(1,2) (59,4 Min.)

Die Anteile dieser einzelnen Reaktionsprodukte schwanken in Abhängigkeit von der Molarität der eingesetzten H₂AuCl₄-Lösung:

Mol/l	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)
0,1	43,9	14,1	3,2	15,0	23,7
0,1	35,7	13,7	14,2	10,8	16,5
0,2	38,2	3,5	5,2	28,7	14,5
0,5	14,2	18,8	1,8	42,0	10,0
0,8	29,1	2,7	5,1	40,7	10,7
1,1	15,6	0,3	6,0	58,3	5,4
1,6	14,1	8,2	2,0	62,5	3,0

Zur Isolierung der Hauptprodukte durch präparative Gaschromatographie wurden mehrere Ansätze vereinigt und mit Wasserdampf destilliert. Das Destillat wurde mit Äther extrahiert, die trockene Äther-Lösung eingedampft und der hellbraune, flüssige Rückstand an einer 6-m-PÄG-Säule ($140^{\circ} - 20 \text{ l H}_2/\text{Stde.}$) getrennt. Man erhielt folgende Fraktionen:

- (1) 1-Chlor-cyclohexen, identisch mit einem Syntheseprodukt — dargestellt durch HCl-Abspaltung aus trans-1,2-Dichlorcyclohexan ⁵⁹ — durch IR- und NMR-Spektrum. NMR: 4,28 τ (1); 7,85 τ (4); 8,34 τ (4).
- (2) Carbonylverbindungen (IR: 1725 cm^{-1} ; NMR: 8,08 τ , breit). Das Gemisch konnte nicht identifiziert werden.
- (3) trans-1,2-Dichlor-cyclohexan: IR- und NMR-Spektren sind mit den entsprechenden Spektren einer Vergleichssubstanz identisch. Das NMR-Spektrum weist Signale bei 5,99 τ , 7,73 τ und 8,19/8,40 τ (6) im Intensitätsverhältnis 2:2:6 auf.

4,427 mg Substanz 7,691 mg CO_2 2,600 mg H_2O

$\text{C}_6\text{H}_{10}\text{Cl}_2$ (153,05) Ber. C 47,09 H 6,59

Gef. C 47,41 H 6,57

n_D^{20} : Lit. 1,4902 Gef. 1,4898.

Die trans-Verbindung wurde durch Chlorierung von Cyclohexen mittels Sulfurylchlorid ⁶⁰, die cis-Verbindung durch Umsetzung von trans-Chlor-cyclohexanol-(1.2) mit Thionylchlorid in Pyridin ⁶¹ dargestellt.

- (4) trans-Chlor-cyclohexanol-(1.2): Diese Substanz bildet den Hauptanteil der restlichen Peaks des Gaschromatogramms. IR- und NMR-Spektren sind mit den entsprechenden Spektren der synthetisch dargestellten Substanz, die durch Addition von unterchloriger Säure an Cyclohexen ⁶² erhalten wurde, weitgehend identisch.

In einem der Ansätze wurde das abgeschiedene Gold quantitativ bestimmt. Von ein-gesetzten 12,1 g $\text{HAuCl}_4 \cdot 4 \text{ H}_2\text{O}$ (29,3 mMol) wurden 5,65 g Gold (28,7 mMol), also 98 % wiedergefunden.

7.3. Die Umsetzung der Olefine mit Gold(III)-chlorid

7.3.1. Die Umsetzung unter Normalbedingungen

Allgemeine Vorschriften:

Die Umsetzungen der Olefine mit Gold(III)-chlorid werden in einem 25-ccm-Zweihalskolben durchgeführt. Unter Stickstoff wird der Kolben mit etwa 1,0-1,5 g (3-5 mMol) AuCl_3 beschickt. Dazu kommen je nach Versuch 5-10 ccm Lösungsmittel.

Gasförmige Olefine wie Propylen, Isobuten und die 2-Butene werden eingeleitet. Durch eine Quecksilberflasche wird ein leichter Überdruck erzeugt; die zugeführte Gasmenge wird so geregelt, daß sie sofort verbraucht wird und kein Olefin aus dem System entweichen kann. Durch einen Blasenähler kann der Olefin-Verbrauch kontrolliert werden. Die Reaktion wird unter Rühren bei Raumtemperatur durchgeführt. Das dunkelrote Gold(III)-chlorid hellt sich im Verlauf der Umsetzung auf. Es wird gelb, hellgrau und graugrün, bis sich schließlich metallisches Gold abscheidet. Das Ende der Reaktion ist erreicht, wenn alles Gold quantitativ abgeschieden ist. Die Umsetzung flüssiger und fester Olefine wird im Lösungsmittel mit zwei- bis dreifachem Olefin-Überschuß durchgeführt.

- a) Zur Bestimmung der Anteile der einzelnen Reaktionskomponenten wird nach dem Absaugen oder Abdekantieren des Golds — wie auf Seite 40 beschrieben — das erhaltene Reaktionsgemisch direkt gaschromatographiert.
- b) Die Hauptprodukte jeder Umsetzung wurden abgetrennt und einzeln identifiziert. Die Trennung erfolgte entweder durch Destillation oder in den meisten Fällen durch präparative Gaschromatographie an einer 6-m-PÄG-Säule. Die Substanzen wurden durch die CH-Analyse und die IR- bzw. NMR-Spektren identifiziert.

Propylen

- a) Die Umsetzung mit Propylen ohne Lösungsmittel liefert einige Tropfen einer blaßgelben Flüssigkeit, die nach der Reaktion in Äther aufgenommen wird. Sie besteht nach der gaschromatographischen Analyse ($140^\circ - 1,85 \text{ l H}_2/\text{Stde.}$) aus folgenden Substanzen:

		I	II
1-Chlor-propen-(1)	1,1 Min.	10%	3%
Allylchlorid	2,2 Min.	15%	6%
1.2-Dichlorpropan	3,5 Min.	60%	65%
Mesitylen	9,7 Min.	15%	26%

Die Reaktion, zweimal in jeweils 5 ml Cyclohexan durchgeführt, liefert mehr als 90% Dichlorpropan. Im Gaschromatogramm wurde kein Cyclohexylchlorid gefunden.

- b) 5,30 g Gold(III)-chlorid (17,5 mMol) werden ohne Lösungsmittel bei Raumtemperatur in der üblichen Weise mit 700 ccm (31,2 mMol) Propen umgesetzt. Die Reaktion benötigt bis zur völligen Goldabscheidung etwa 3 Stunden. Nach Beendigung der Reaktion wird vom Gold abdekantiert. Man erhält 3,30 g (16,7 mMol) Gold, das sind 96%. Die organische Phase (2,5 g, 84% - bezogen auf Dichlorpropan) wird bei Normaldruck destilliert und durch präparative Gaschromatographie (6-m-PÄG-Säule - 105° - 18 l H₂/Stde.) weiter gereinigt. Man erhält 1.2-Dichlorpropan. IR- und NMR-Spektren sind mit denen von synthetischem Vergleichsmaterial identisch.

2,750 mg Substanz	3,290 mg CO ₂	1,350 mg H ₂ O
C ₃ H ₆ Cl ₂ (103,0)	Ber. C 31,89	H 5,35
	Gef. C 32,65	H 5,49

cis-Buten-(2)

- a) Die Umsetzung von cis-Buten mit Gold(III)-chlorid ohne Lösungsmittel benötigt bis zur völligen Goldabscheidung etwa 6 Stunden. Es entstehen einige Tropfen einer farblosen Flüssigkeit, die auf Grund der gaschromatographischen Analyse folgende Zusammensetzung haben:

		I	II
unbekannt	3,5 Min.	1%	3%
unbekannt	4,8 Min.	1%	1%
meso-2,3-Dichlorbutan	9,2 Min.	40%	41%
d.1-2,3-Dichlorbutan	10,8 Min.	58%	55%

Die gleiche Umsetzung, durchgeführt bei Raumtemperatur in Cyclohexan, liefert folgendes Ergebnis:

		I	II
unbekannt	4,8 Min.	3 %	1 %
meso-Dichlorbutan	9,3 Min.	51 %	46 %
d,l-Dichlorbutan	10,8 Min.	46 %	52 %

Ein weiterer Peak (13,6 Min. - etwa 3%) entspricht der Retentionszeit von Cyclohexylchlorid.

- b) 9,80 g Gold(III)-chlorid (32,3 mMol) wurden ohne Lösungsmittel bei Raumtemperatur in der beschriebenen Weise mit gasförmigem cis-Buten umgesetzt. Nach der Beendigung der Reaktion erhält man 5,86 g Au (29,7 mMol). Die organische Phase (4,82 g, das sind 78 %) besteht aus meso- und d,l-Dichlorbutan. Die Auftrennung des Gemisches erfolgte durch präparative Gaschromatographie. Man erhält bei der Trennung, die an einer 6-m-PÄG-Säule (138° - 18-20 l H₂/Stde.) durchgeführt wurde, zwei Fraktionen:

1. Fraktion: meso-2.3-Dichlorbutan

4,865 mg Substanz 6,731 mg CO₂ 2,760 mg H₂O

C₄H₈Cl₂ (127,0) Ber. C 37,83 H 6,35

Gef. C 37,76 H 6,35

IR- und NMR-Spektren sind mit denen von synthetischem Vergleichsmaterial identisch. Die Signale des NMR-Spektrums liegen bei 8,38 τ (Dublett) und 5,93 τ (Quadruplett). Die Intensitäten verhalten sich wie 6 : 2.

2. Fraktion: d,l-2.3-Dichlorbutan

3,902 mg Substanz 5,470 mg CO₂ 2,230 mg H₂O

C₄H₈Cl₂ (127,0) Gef. C 38,26 H 6,39

IR- und NMR-Spektren stimmen mit denen von synthetischem Material überein.

Das NMR-Spektrum zeigt Signale bei 8,43 τ und 5,77 τ .

Meso-2.3-Dichlorbutan wurde durch Chlorierung von trans-Buten bei -20° erhalten ⁶³. Die Umsetzung des cis-Butens liefert die d,l-Verbindung.

trans-Buten-(2)

Die Reaktion wird analog wie beim cis-Buten durchgeführt. Man erhält beim Arbeiten ohne Lösungsmittel bzw. in Cyclohexan folgende Werte:

		<u>ohne Lösungsmittel</u>		<u>Cyclohexan</u>
		I	II	
unbekannte Substanz	3,3 Min.	0,3 %	3 %	2 %
unbekannte Substanz	4,5 Min.	0,4 %	0,6 %	2 %
meso-Dichlorbutan	8,8 Min.	51 %	53 %	53 %
d,l-Dichlorbutan	10,4 Min.	48 %	42 %	43 %

In Cyclohexan als Lösungsmittel findet man wieder einen zusätzlichen Peak (14,2 Min. - 4 %), der sich dem Cyclohexylchlorid zuordnen läßt.

Isobuten

- a) Die Reaktion wird wie üblich durchgeführt. Man erhält bei der Umsetzung mit Cyclohexan (praktisch kein Cyclohexylchlorid) bzw. ohne Lösungsmittel.

		<u>ohne Lösungs- mittel</u>		<u>Cyclo- hexan</u>
		I	II	
unbekannte Substanz	1,0 Min.	10 %	10 %	-
1-Chlor-2-methyl-propen-(1)	2,1 Min.	1 %	1 %	Spuren
Methallylchlorid	2,8 Min.	5 %	3 %	19 %
2,3-Dichlor-2-methyl-propan	7,1 Min.	84 %	86 %	81 %

- b) Ohne Lösungsmittel wurden 11,84 g AuCl_3 (39 mMol) mit Isobuten bei Raumtemperatur umgesetzt. Man erhielt 5,70 g organische Phase (76 % - bezogen auf die Dichlorverbindung) und 7,48 g Gold (38 mMol). Die einzelnen Komponenten der Reaktion wurden durch Destillation getrennt. Während es nicht gelang, die leichtflüchtigen Anteile der Destillation in ausreichender Menge zu erhalten, konnte das Hauptprodukt, die Dichlorverbindung, eindeutig identifiziert werden.

3,860 mg Substanz 5,275 mg CO_2 2,040 mg H_2O

$\text{C}_4\text{H}_8\text{Cl}_2$ (127,0) Ber. C 37,83 H 6,35

Gef. C 37,29 H 5,91

Das NMR-Spektrum zeigt zwei scharfe Signale bei 8,48 τ und bei 6,59 τ , deren Intensitäten sich wie 6 : 2 verhalten.

Cyclohexen

- a) Die Versuche wurden wie üblich durchgeführt. Da das flüssige Olefin mit Gold(III)-chlorid heftig reagiert, erhält man reproduzierbare Werte nur bei Verwendung eines Lösungsmittels. Es entstehen drei Substanzen, deren Retentionszeiten und relative Ausbeuten in der folgenden Tabelle enthalten sind:

		<u>ohne</u> <u>Lsg.-M.</u>	<u>CHCl₃</u>	<u>Cyclo-</u> <u>hexan</u>
1-Chlor-cyclohexen	6,3 Min.	20 %	4 %	9 %
unbekannte Substanz	12,6 Min.	12 %	4- 7 %	6 %
trans-1,2-Dichlorcyclohexan	26,8 Min.	68 %	87-89 %	85 %

Die Identifizierung der Verbindungen erfolgte nur durch ihre Retentionszeiten, da die Substanzen selbst schon bei der wäßrigen HAuCl₄-Umsetzung isoliert und charakterisiert worden sind.

- b) 2,96 g AuCl₃ (9,8 mMol) und 2,4 g (29,3 mMol) Cyclohexen wurden bei Raumtemperatur in 15 ccm CHCl₃ umgesetzt. Nach Beeindigung der Reaktion wurde abfiltriert (1,90 g Gold - 9,7 mMol) und das Lösungsmittel abgezogen. Es bleiben 1,50 g organische Phase zurück (68 % - bezogen auf die Dichlorverbindung).

Norbornen

- a) Die Reaktion wird mit einem zwei- bis dreifachen Überschuß an Olefin im Lösungsmittel durchgeführt, und zwar werden Cyclohexan und Chloroform verwendet. Die gaschromatographische Analyse (3-m-PÄG-Säule - 150° - 3,5 l H₂/Stde.) bringt für die einzelnen Umsetzungen folgende Ergebnisse:

<u>Verbindungen</u>	<u>Ret.-Zeit</u>	<u>Chloroform 20°</u>		<u>Cyclohexan</u>	
		I	II	50°	20°
VII	20,5 Min.	15 %	23 %	18 %	17 %
IX	26,5 Min.	4 %	3 %	21 %	11 %
VIII	29,0 Min.	4 %	3 %	21 %	13 %
VI	55,5 Min.	42 %	63 %	19 %	33 %

- b) Mehrere Umsetzungen wurden miteinander vereinigt und die Lösungsmittel abdestilliert. Das erhaltene Substanzgemisch wurde durch präparative Gaschromatographie an einer 6-m-PÄG-Säule (124^0 - $18-20$ l H_2 /Stde.) getrennt. Wegen der geringen Substanzmenge wurden die einzelnen Fraktionen direkt in CCl_4 aufgenommen und über P_2O_5 getrocknet. Man erhält:

1. Fraktion: exo-2-anti-7-Dichlor-norbornan (VII)

Das NMR-Spektrum weist für die Protonen, die sich in α -Stellung zum Chlor befinden, zwei Signale bei $5,64 \tau$ (Singulett, Halbwertsbreite 4 Hz) bzw. bei $6,13 \tau$ (4 Linien, Abstand der äußeren Linien $11,5$ Hz) auf. Es ist nicht identisch mit den Spektren von trans-2,3- bzw. exo-2-syn-7-Dichlor-norbornan. Nur ein Signal ($6,13 \tau$) ist stark aufgespalten und zeigt die Kopplung mit einer benachbarten CH_2 -Gruppe. Seine Lage bei höherem Feld deutet auf ein endo-Wasserstoffatom. Bei trans-2,5- und 2,6-Dichlor-norbornanen sollte nun auch das zweite Proton stark koppeln. Da dies nicht der Fall ist, kommt also nur die Struktur des exo-2-anti-7-Dichlor-norbornans in Frage. Das IR-Spektrum, aufgenommen in CCl_4 , zeigt Abb. 6.

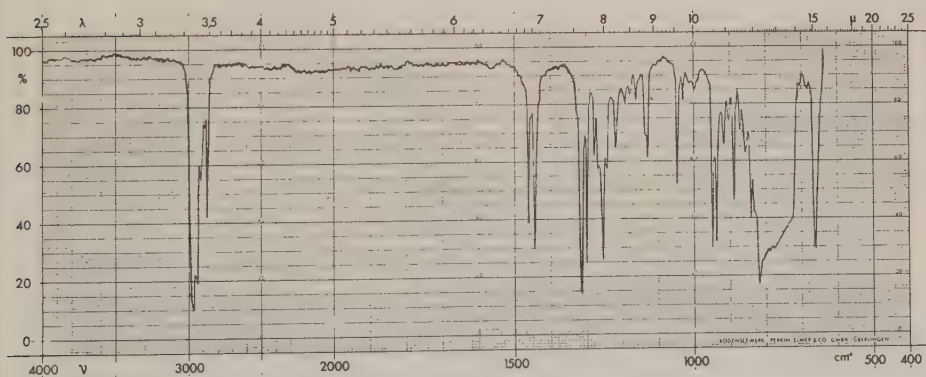


Abbildung 6

IR-Spektrum von exo-2-anti-7-Dichlor-norbornan (VII)

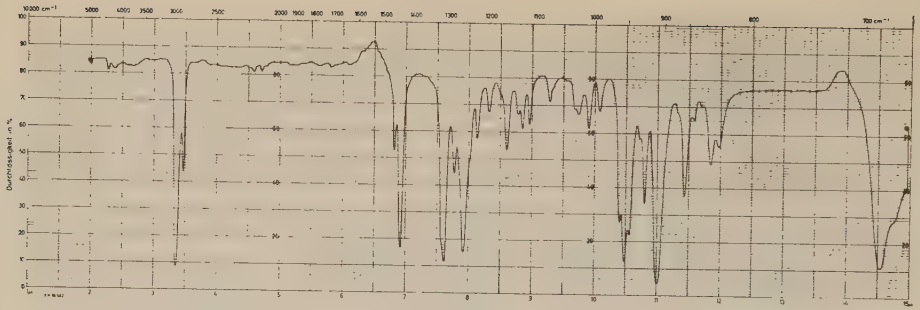


Abbildung 7
IR-Spektrum von IX

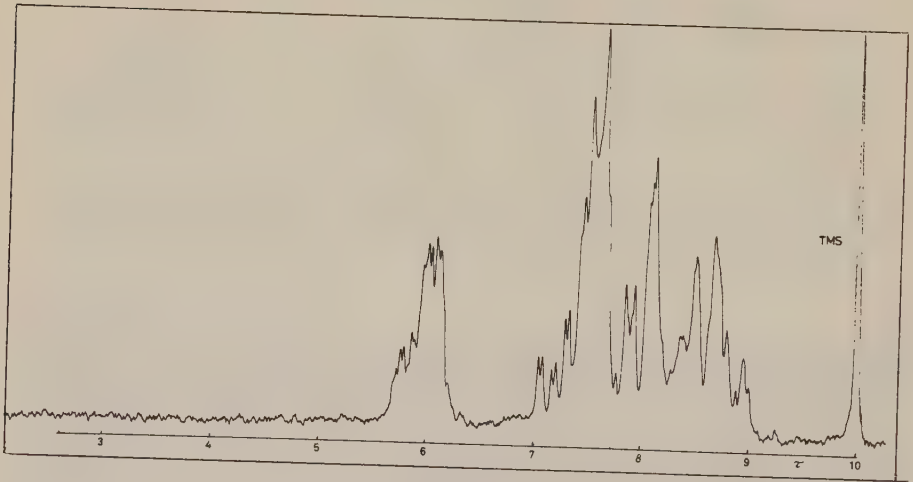


Abbildung 8
NMR-Spektrum von IX

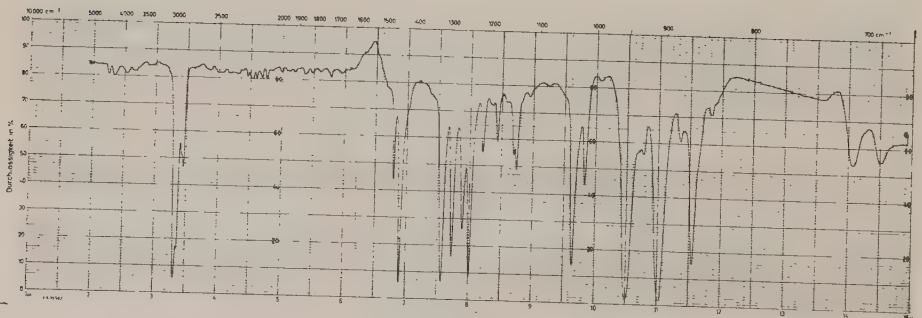


Abbildung 9
IR-Spektrum von cis,exo-2,5-Dichlor-norbornan (VIII)

2. Fraktion: unbekanntes Dichlor-norbornan (IX)

Das IR-Spektrum der Verbindung zeigt Abb. 7, das NMR-Spektrum Abb. 8.

3. Fraktion: cis,exo-2,5-Dichlor-norbornan (VIII)

Das NMR-Spektrum der Verbindung zeigt Abb. 2 bzw. 3, das IR-Spektrum Abb. 9.

4. Fraktion: exo-2-syn-7-Dichlor-norbornan (VI)

Das NMR-Spektrum zeigt ein breites Signal bei $6,08 \tau$ für die Protonen, die in α -Stellung zum Chlor sitzen. Das IR-Spektrum ist mit dem der Literatur identisch ²⁰.

Darstellung der Vergleichssubstanzen

In eine Lösung von 42,3 g (459 mMol) Norbornadien in 120 ccm Pentan wurde bei -78° unter Rühren gasförmige HCl eingeleitet. Nach jeweils 1, 2, 4 und 6 Stunden wurden Proben gezogen und gaschromatographiert. Da sich die gewünschten Reaktionsprodukte nicht gebildet hatten, wurde die Reaktion abgebrochen. Die Lösung wurde mehrmals mit NaHCO_3 -Lösung und mit H_2O ausgeschüttelt. Nach dem Trocknen über CaCl_2 wurde das Lösungsmittel bei Normaldruck, anschließend das Reaktionsgemisch bei $65-68^{\circ}/44$ Torr destilliert. Es besteht nach gaschromatographischer Analyse zu rund 75 % aus exo-5-Chlor-norbornen-(2) und 25 % Nortricyclylchlorid. Ausbeute: 20,5 g (35 %).

Versuche, bei 0° bzw. 20° ein zweites Mol HCl zu addieren, verliefen ergebnislos. Daher wurde das Reaktionsgemisch mit 35 ccm konz. Salzsäure versetzt und 2 Stunden bei 120° am Rückfluß gekocht. Im Verlauf der Umsetzung sinkt die zuvor leichtere organische Phase nach unten und wird dunkelschwarz. Sie wurde nach Beendigung der Reaktion im Scheidetrichter abgetrennt, mehrmals mit H_2O gewaschen und fraktioniert destilliert. Zunächst wurde ein Vorlauf abgenommen, der aus nicht umgesetztem Ausgangsmaterial — hauptsächlich Nortricyclylchlorid — besteht. Danach wurde bei langsam steigender Temperatur (bis $150^{\circ}/12$ Torr) solange destilliert, bis nur noch eine schwarze teerige Masse zurückblieb. Man erhielt 7,2 g (43,6 mMol), d.h. 27 %, eines farblosen Destillats. Es wurde — wie oben beschrieben — durch präparative Gaschromatographie getrennt. Folgende Fraktionen wurden isoliert:

1. Fraktion: exo-2-anti-7-Dichlor-norbornan

IR- und NMR-Spektren sowie die Retentionszeit der Verbindung entsprechen denen der

Substanz VII.

2. Fraktion: unbekanntes Dichlor-norbornan

Farblose Flüssigkeit. Spektren und Retentionszeiten sind mit denen der Verbindung IX identisch.

3,786 mg Substanz 7,124 mg CO₂ 2,110 mg H₂O

C₇H₁₀Cl₂ (165,1) Ber. C 50,94 H 6,11

Gef. C 50,18 H 6,24

3. Fraktion: cis,exo-2,5-Dichlor-norbornan

Farblose Kristalle vom Schmp. 68-70°. Spektren und Retentionszeit entsprechen denen der Verbindung VIII.

4,620 mg Substanz 8,626 mg CO₂ 2,530 mg H₂O

C₇H₁₀Cl₂ (165,1) Gef. C 50,95 H 6,13

7.3.2 Die Umsetzung der 2-Butene mit AuCl₃ in verschiedenen Lösungsmitteln bei 20°

Lösungsmittel	cis-Buten meso-Verb. d.l-Verb.			trans-Buten meso-Verb. d.l-Verb.		
Cyclohexan	(2,6)	52	48	(4,4)	55	45
	(1,4)	48	52			
Cyclohexan + Licht	(2,8)	55	45	(5,2)	55	45
	(8,8)	54	46			
CS ₂	(2,5)	34	66	(8,5)	77	23
ohne	(1,6)	41	59	(1,6)	52	48
	(4,0)	43	57	(9,6)	56	44
Chloroform	(-)	22	78	(-)	76	24
		24	76			
		25	75			
CCl ₄	(-)	33	67	(-)	55	45
		34	66			

Auch bei diesen Umsetzungen treten in kleinerem Maß Substanzen mit geringerer Retentionszeit, wahrscheinlich ungesättigte Verbindungen auf, die in der Tabelle eingeklammert sind. Sie wurden nicht identifiziert und auch bei der Berechnung der Stereospezifität nicht berücksichtigt. Die Summe dieser Substanzen überschreitet in keinem Versuch den Anteil von 10%. Arbeitet man in CHCl_3 und CCl_4 so sind diese Nebenprodukte nicht erfassbar, weil ihre Peaks mit denen der Lösungsmittel zusammenfallen.

7.3.3. Die Reaktion von AuCl_3 mit den 2-Butenen bei verschiedenen Temperaturen

Die Umsetzung erfolgt nach dem üblichen Verfahren in Chloroform bei 20° (Raumtemperatur), etwa 0° (Eis/Wasser) und -20° (Eis/Kochsalz). Die Ergebnisse lauten, wiederum bezogen auf die 2.3-Dichlorbutane, ohne Berücksichtigung der Nebenprodukte:

Temperatur	cis-Buten		trans-Buten	
	meso	d.l	meso	d.l
$+20^\circ$	22	78	76	24
	24	76		
$\pm 0^\circ$	37	63	73	27
	42	58	68	32
-20°	41	59	62	38
	42	58		

7.3.4. Die Teilschritte der Reaktion von AuCl_3 mit Olefinen

773 mg (2,55 mMol) AuCl_3 werden bei 0° in 15 ccm abs. Chloroform suspendiert. Unter Rühren leitet man nun solange trans-Buten ein, bis sich alles dunkelrote AuCl_3 in das hellgelbe AuCl verwandelt hat. Das ausgefallene Gold(I)-chlorid wird unter Stickstoff bei etwa -40° abgesaugt. Der Rückstand wird in Königswasser in Lösung gebracht und das Gold mit schwefliger Säure ausgefällt. Man erhält 291 mg Au (1,48 mMol), d.h. 58%. Aus dem farblosen Filtrat der Lösung des AuCl -Olefin-Komplexes, scheiden sich sowohl beim Absaugen wie auch noch bei Raumtemperatur Goldfitter ab. Nach der quantitativen Zersetzung zu Gold lassen sich im Filtrat gaschromatographisch die Dichlorbutane nachweisen.

741 mg (2,45 mMol) Gold(III)-chlorid wurden in 10 ccm abs. Chloroform aufgeschlämmt und unter Rühren und Eis-Kühlung mit einer 0,1 m Cyclohexen-Lösung in abs. Chloroform langsam titriert, bis die rotbraune Farbe des Gold(III)-chlorids in die hellgelbe des AuCl übergegangen war. Für den Molumsatz 1:1 wird ein Verbrauch von 24,56 ccm berechnet. Der tatsächlich gemessene Verbrauch betrug 24,40 ccm. Das ausgefallene Gold(I)-chlorid wurde abgesaugt und mit wenig abs. Chloroform gewaschen. Es wurde in Königswasser gelöst, das Gold mit schweflicher Säure ausgefällt und gewogen. Die Ausbeute betrug 396 mg (2,0 mMol), d.h. 82 %. Das Filtrat wurde gaschromatographisch untersucht. Die Reaktionsprodukte bestanden zu etwa 90 % aus trans-Dichlorcyclohexan. In einem Parallelversuch wurde das ausgefallene AuCl getrocknet und gewogen und sein Goldgehalt analytisch bestimmt. Gefunden: 82 % Au (berechnet: 84,5 %).

7.4. Die Umsetzung der Olefine mit Gold(I)-chlorid

Die Umsetzung der Olefine mit festem Gold(I)-chlorid wird wie beim Gold(III)-chlorid durchgeführt. Als Lösungsmittel werden Chloroform und Cyclohexan verwendet. Bei der Reaktion in Chloroform löst sich das Goldsalz im Verlauf der Umsetzung langsam auf; aus der farblosen Lösung scheidet sich dann metallisches Gold ab. Gewöhnlich lassen sich jedoch diese Phasen nicht eindeutig voneinander trennen, sie laufen vielmehr nebeneinander ab. Im Vergleich zu Gold(III)-chlorid dauern die Umsetzungen des AuCl länger.

Wegen der gleichen Durchführung und des in etwa gleichen Ablaufs der Reaktion wird auf die Beschreibung der Einzelversuche verzichtet (bezüglich der Ergebnisse siehe Tabelle 4). Neben den dort aufgeführten Verbindungen enthalten die Gaschromatogramme noch weitere Peaks unbekannter Substanzen, die jedoch insgesamt nur einen geringen Anteil ausmachen (5-13 %).

7.5. Darstellung und Reaktionen der Gold-Olefin-Komplexe

Norbornen

Darstellung von $C_7H_{10} \cdot AuCl$

Gold(I)-chlorid wird in wenig abs. Äther suspendiert und mit Norbornen im Molverhältnis 1:3 bei Raumtemperatur kurz geschüttelt. Man läßt mehrere Tage bei -25^0

stehen. Danach wird das überschüssige AuCl abgesaugt und die farblose Komplexlösung bei $-20^{\circ}/5$ Torr zur Trockne eingeeengt. Man erhält einen leicht grauen Rückstand, der in Chloroform sehr gut, in Äther und Pentan dagegen nur wenig löslich ist. Der Norbornen-AuCl-Komplex ist bei Raumtemperatur etwa 2-3 Stunden beständig. Im Schmelzpunktröhrchen zersetzt er sich bei 95° .

10,508 mg Substanz	2,800 mg H ₂ O	9,659 mg CO ₂	6,378 mg Asche
C ₇ H ₁₀ AuCl (226,6)	Ber. C 25,74	H 3,09	Au 60,32
	Gef. C 25,08	H 2,98	Au 60,70

Setzt man Goldchlorwasserstoffsäure mit überschüssigem Norbornen unter Schütteln bei Raumtemperatur um, so fällt im Verlauf von 1-2 Stunden der gelbe Au₂Cl₄·(C₇H₁₀)₃-Komplex aus, der in 2-3 Tagen vollständig in den AuCl-Komplex übergeht. Nach dem Absaugen und Waschen mit abs. Äther bei 0° erhält man eine farblose, kristalline Substanz.

10,030 mg Substanz	2,750 mg H ₂ O	9,568 mg CO ₂	6,019 mg Asche
C ₇ H ₁₀ AuCl (226,6)	Gef. C 26,08	H 3,07	Au 60,01

Darstellung von (C₇H₁₀)₃·Au₂Cl₄

Zu 500 mg (1,65 m Mol) Gold(III)-chlorid — suspendiert in 10 ccm Chloroform — gibt man bei -78° etwa 500 mg (5,3 m Mol) Norbornen, das in vorgekühltem CHCl₃ gelöst ist. Beim langsamen Erwärmen auf -60° verflüssigt sich das Lösungsmittel, wobei gleichzeitig das gesamte AuCl₃ von der Wand abgelöst wird. Man rührt etwa 1 Stunde. Nach dieser Zeit ist alles dunkelrote AuCl₃ in den hellgelben (C₇H₁₀)₃·Au₂Cl₄-Komplex übergegangen, der teilweise gelöst, teilweise in fester Phase vorliegt. Der Niederschlag wird bei -60° (Methanol/Trockeneis) unter Stickstoff in einer Tieftemperaturfritte abgesaugt, mehrmals mit vorgekühltem n-Pentan gewaschen und im Wasserstrahlvakuum getrocknet. Man erhält eine hellgelbe, kristalline Substanz, die bei Raumtemperatur 1-2 Stunden beständig ist. Sie zersetzt sich im Schmelzpunktröhrchen bei $65-70^{\circ}$. Der Komplex ist in CHCl₃ und Aceton gut löslich, in Wasser, Petroläther und Pentan dagegen praktisch unlöslich.

5,993 mg Substanz	6,687 mg CO ₂	1,930 mg H ₂ O	2,952 mg Asche
(C ₇ H ₁₀) ₃ ·Au ₂ Cl ₄ (818,3)	Ber. C 30,82	H 3,70	Au 48,15
	Gef. C 30,45	H 3,60	Au 49,26

Bei einer Wiederholung wurden die Ausgangsstoffe im Molverhältnis 2:1 (Olefin: AuCl_3) eingesetzt. Man erhält die gleiche Substanz.

7,668 mg Substanz 8,522 mg CO_2 2,520 mg H_2O 3,666 mg Asche
 $(\text{C}_7\text{H}_{10})_3 \cdot \text{Au}_2\text{Cl}_4$ (818,3) Gef. C 30,33 H 3,68 Au 47,81

Im Filtrat lassen sich mittels der NMR-Spektroskopie neben Norbornen noch Chlorierungsprodukte nachweisen. Eine weitere Umsetzung, die auf der Stufe des $\text{Au}_2\text{Cl}_4 \cdot \text{en}_3$ -Komplexes mit Pyridin abgestoppt wurde, enthält nach der gaschromatographischen Analyse syn,exo-2,7-Dichlor-norbornan als Hauptprodukt.

Versuche zur Isolierung von $(\text{C}_7\text{H}_{10}) \cdot \text{Au}_2\text{Cl}_4$ und $(\text{C}_7\text{H}_{10})_2 \cdot \text{Au}_2\text{Cl}_4$

Bei -20° wurde Gold(III)-chlorid in abs. Äther gelöst und auf -60° abgekühlt. Dazu gab man im Molverhältnis 3:2 bzw. 2:2 eine ätherische Lösung von Norbornen. Im Verlauf von etwa 1-2 Stunden bilden sich der dunkelgelbe $(\text{C}_7\text{H}_{10})_2 \cdot \text{Au}_2\text{Cl}_4$ -Komplex bzw. der orangerote $(\text{C}_7\text{H}_{10}) \cdot \text{Au}_2\text{Cl}_4$ -Komplex. Die Verbindungen wurden unter Stickstoff bei -60° abgesaugt. Läßt man sie auf Raumtemperatur kommen, so zersetzen sie sich sehr rasch unter Bildung von Gold und flüssigen Reaktionsprodukten. Eine Analyse konnte daher nicht durchgeführt werden.

Umsetzung von $(\text{C}_7\text{H}_{10})_3 \cdot \text{Au}_2\text{Cl}_4$ mit Pyridin

Der Olefin-Komplex wird bei -60° mit vorgekühltem, destilliertem Pyridin versetzt. Man läßt langsam auf Raumtemperatur kommen. Dabei geht die Farbe des Niederschlages von gelb nach orange über, ohne daß eine Zersetzung stattfindet. Nach einstündigem Stehen wird abfiltriert und mehrmals mit Äther nachgewaschen. Man erhält nach dem Umkristallisieren aus abs. Äthanol eine hellgelbe, kristalline Substanz, die sich bei $230-235^\circ$ zersetzt.

4,553 mg Substanz 2,900 mg CO_2 0,620 mg H_2O 2,714 mg Asche
 4,130 mg Substanz 0,165 ccm N_2 bei 26° und 712 Torr
 $(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2\text{Au}_2\text{Cl}_4$ (694,0) Ber. C 17,31 H 1,45 N 4,04 Au 56,77
 Gef. C 17,38 H 1,52 N 4,27 Au 59,61

Führt man die gleiche Reaktion in Pentadeutero-Pyridin durch, so läßt sich das freie Olefin im NMR-Spektrum des Filtrats nachweisen.

Zersetzung von $(C_7H_{10})_3 \cdot Au_2Cl_4$ in Chloroform

Der Komplex ist bei Raumtemperatur etwa 1-2 Stunden beständig. Danach beginnt er sich langsam zu Gold zu zersetzen. Ebenfalls sehr beständig ist er in Gegenwart von wäßriger $HAuCl_4$. Dagegen reagiert er in $CHCl_3$ schnell ab, aus der Lösung fällt nur langsam Gold aus.

Diese Zersetzung des Komplexes kann kontrolliert durchgeführt werden. Die Verbindung wird dazu bei -60° in $CHCl_3$ gelöst. Beim vorsichtigen Erwärmen auf 0° , das sehr langsam durchgeführt werden muß, beginnt sich die gelbe Lösung langsam aufzuhellen. Sie wird im Verlauf von 15 Minuten schließlich fast farblos, ohne daß Gold ausfällt. Es ist $C_7H_{10} \cdot AuCl$ entstanden. Dies wird durch den folgenden Versuch bewiesen.

Führt man die Zersetzung statt in $CHCl_3$ in $CDCl_3$ durch, so liegt zu Beginn der Reaktion das NMR-Spektrum des Mischkomplexes vor, nach Beendigung der Reaktion dagegen ein Spektrum, das sowohl die Signale des $AuCl$ -Olefin-Komplexes wie die von Chlorierungsprodukten zeigt. Das gleiche Spektrum erhält man, wenn man den Mischkomplex nicht bei -40° , sondern bei Raumtemperatur aufnimmt.

Reaktion von Norbornen mit $AuCl_3$ in Pentan

Setzt man überschüssiges Norbornen bei -78° in Pentan mit Gold(III)-chlorid um, so hellt sich im Verlauf von einigen Stunden das eingesetzte dunkelrote $AuCl_3$ auf und man erhält eine hellrote Substanz. Dieser Feststoff wurde unter Stickstoff bei -60° isoliert und mit Pentan gewaschen.

Bei leichter Temperaturerhöhung reagiert die isolierte Substanz sehr rasch ab, wobei eine Farbänderung nach grüngrau eintritt. Führt man diese Umsetzung in Chloroform durch, so fällt aus der Lösung spontan ein schleimiger, graugrüner Niederschlag aus. Wahrscheinlich handelt es sich um $AuCl$. Da der Niederschlag jedoch an Luft sehr rasch in metallisches Gold übergeht, konnte dies nicht nachgewiesen werden.

Die isolierte Festsubstanz besteht größtenteils aus unumgesetztem $AuCl_3$. Dies zeigt die Umsetzung mit Pyridin bei -60° , bei der $AuCl_3 \cdot \text{pyr}$ entsteht. Zers.-P. $223-225^\circ$ (Lit. 225°).

9,407 mg Substanz	5,548 mg CO_2	1,070 mg H_2O	5,178 mg Asche
5,912 mg Substanz	0,192 ccm N_2 bei 25° und 704 Torr		
$(C_5H_5N)AuCl_3$ (382,5)	Ber.	C 15,70 H 1,32 N 3,66 Au 51,50	
	Gef.	C 16,09 H 1,27 N 3,44 Au 55,04	

cis-Buten

Versuche zur Darstellung des cis-Buten-AuCl-Komplexes

Setzt man Gold(II)-chlorid in abs. Äther bei -20° mit gasförmigem cis-Buten um, so findet langsam die "Durchreaktion" unter gleichzeitiger Goldausscheidung statt. Arbeitet man dagegen ohne Lösungsmittel bei -30° , so erhält man eine hellgraue feste Substanz. Bei leichter Erhöhung der Temperatur wird sie flüssig, dann fällt rasch Gold aus.

In Chloroform läßt sich die Komplexstufe abfangen. Das Gold(II)-chlorid geht beim Einleiten des Olefins in Lösung. Diese Komplexlösung ist bei -25° sehr, bei 0° recht beständig. Bei Raumtemperatur fällt langsam Gold aus, im Filtrat lassen sich gaschromatographisch die bekannten Chlorierungsprodukte des cis-Butens nachweisen. Durch Zugabe von abs. Äther läßt sich der Komplex nicht ausfällen.

Beim Abziehen des Lösungsmittels aus der Komplexlösung bei $-30^{\circ}/10$ Torr bleibt AuCl zurück. Schon beim vorsichtigen Einengen der Lösung fällt ein grauer Niederschlag aus. Nach dem Abtrennen des Gold(II)-chlorids findet man im Gaschromatogramm überhaupt keine Reaktionsprodukte.

Darstellung von $(C_4H_8)_3 \cdot Au_2Cl_4$

Setzt man bei -60° in Chloroform cis-Buten, das zuvor verflüssigt wurde, im Überschuß mit festem Gold(III)-chlorid um, so bildet sich im Verlauf 1 Stunde eine hellgelbe Substanz, der wir aus den auf Seite 27 erörterten Gründen die Formel $(C_4H_8)_3 \cdot Au_2Cl_4$ zuordnen. Sie ist nur teilweise in Chloroform löslich, läßt sich also absaugen und isolieren. Man wäscht mehrmals mit vorgekühltem n-Pentan und trocknet im Wasserstrahlvakuum bei -60° . Man erhält eine gelbe, etwas schmierige Substanz, die bei ca. -20 bis -10° schmilzt und sich anschließend sofort unter Abscheidung von metallischem Gold zersetzt.

Das Filtrat, das bei der Darstellung des Komplexes anfällt, wurde in vorgekühltem Pyridin aufgefangen, um Weiterreaktionen des gelösten Komplexes zu vermeiden. Wie das Gaschromatogramm zeigt, entsteht fast ausschließlich d,l-Dichlorbutan (97% bzw. 95% der Reaktionsprodukte).

Umsetzung von $(C_4H_9)_3 \cdot Au_2Cl_4$ mit Pyridin

Die Umsetzung des isolierten $Au_2Cl_4 \cdot en_3$ -Komplexes mit Pyridin ergibt einen $Au_2Cl_4 \cdot pyr$ -Komplex. Zers.-P. 231-233°.

6,110 mg Substanz	3,927 mg CO_2	0,850 mg H_2O	3,550 mg Asche
5,618 mg Substanz	0,196 ccm N_2 bei 27° und 713 Torr		
$(C_5H_5N)_2 \cdot Au_2Cl_4$ (694,0)	Ber. C 17,31	H 1,45	N 4,04 Au 56,77
	Gef. C 17,54	H 1,56	N 3,72 Au 58,10

Zersetzung des $(C_4H_9)_3 \cdot Au_2Cl_4$ -Komplexes

In verschiedenen Versuchen wurde der Komplex bis zur Stufe des metallischen Golds zersetzt. Während der erste Schritt der Reaktion (s.u.) sehr rasch verläuft, wird das Gold quantitativ erst im Verlauf von einigen Tagen abgeschieden. Die Reduktion von $Au_2Cl_4 \cdot en_3$ in $CHCl_3$ zu Au liefert folgende Produktverteilung:

d,l-Dichlorbutan	69%	68%
meso-Dichlorbutan	31%	32%

Suspendiert man bei -60° den Komplex in wenig $CHCl_3$ und erhöht langsam die Temperatur, so tritt bei -30° eine Aufhellung und Zusammenballung des Produktes ein. Es handelt sich dabei um den Komplex $AuCl \cdot en$. Dieser wurde mit Pyridin abgefangen. Die Umkomplexierung mit Pyridin liefert einen fast farblosen Festkörper, nämlich $AuCl \cdot pyr$ vom Zers.-P. 146-148°.

11,330 mg Substanz	1,720 mg CO_2	8,020 mg H_2O	7,164 mg Asche
4,579 mg Substanz	0,190 ccm N_2 bei 25° und 723 Torr		
$(C_5H_5N)AuCl$ (311,6)	Ber. C 19,28	H 1,62	N 4,50 Au 63,23
	Gef. C 19,32	H 1,70	N 4,52 Au 63,23

Die gleichzeitig entstehenden Chlorierungsprodukte des Schrittes $Au_2Cl_4 \rightarrow 2 AuCl$ (in $CHCl_3$ bzw. Pentan) bestehen aus:

	<u>$CHCl_3$</u>		<u>Pentan</u>	
d,l-Dichlorbutan	76%	80%	70%	68%
meso-Dichlorbutan	24%	20%	30%	32%

Man löst den gelben Komplex in vorgekühltem CHCl_3 auf und erhöht langsam die Temperatur. Bei etwa -30° wird die gelbe Lösung fast farblos. Es liegt nun der $\text{C}_4\text{H}_8\cdot\text{AuCl}$ -Komplex vor. Bei Zusatz von Pyridin fällt nach einiger Zeit der farblose Gold(I)-Pyridin-Komplex aus, der durch das IR-Spektrum charakterisiert wurde.

Führt man die gleiche Reaktion in CDCl_3 durch, so lassen sich gleichzeitig entstandene Chlorierungsprodukte im NMR-Spektrum nachweisen.

Zersetzung des $(\text{C}_4\text{H}_8)_3\cdot\text{Au}_2\text{Cl}_4$ -Komplexes mit D_2O

Der Komplex wird — wie auf Seite 60 beschrieben — dargestellt. Er wird dann bei -60° mit 2 ccm D_2O versetzt. Man läßt auf Raumtemperatur kommen. Zwischen 0° und 20° findet spontane Zersetzung statt. Das NMR-Spektrum der gelben D_2O -Lösung wird direkt aufgenommen. Man findet zur Hauptsache Methyläthylketon als Reaktionsprodukt.

Eine Parallelumsetzung wird nach der Zersetzung mit D_2O anschließend sofort destilliert. Das NMR-Spektrum des farblosen Destillates zeigt Signale bei $9,01 \tau$ (Triplett), $7,80 \tau$ (Singulett) und $7,42 \tau$ (Quadruplett) im Intensitätsverhältnis 3 : 3 : 2 (Methyläthylketon).

Darstellung von $(\text{C}_4\text{H}_8)_2\cdot\text{Au}_2\text{Cl}_4$

500 mg (1,6 mMol) Gold(III)-chlorid werden bei -65° in abs. Äther gelöst. Aus einem Gasometer speist man 38 ccm (1,7 mMol) cis-Buten ein. Im Verlauf von etwa 1 Stunde erhält man eine orangerote Verbindung, die unter Stickstoff bei -60° abgesaugt wird. Sie ist etwas in Äther und CHCl_3 löslich. Bei -40° bis -30° zersetzt sie sich, wobei zuvor Schmelze eintritt (s.u.). Die Identifizierung des $\text{Au}_2\text{Cl}_4\cdot\text{en}$ -Komplexes erfolgt durch Überführung in den Pyridin-Komplex $\text{Au}_2\text{Cl}_4\cdot\text{pyr}_2$.

8,437 mg Substanz	5,252 mg CO_2	1,060 mg H_2O	4,658 mg Asche
6,660 mg Substanz	0,195 ccm N_2 bei 26° und 725 Torr		
$(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2\text{Au}_2\text{Cl}_4$ (694,0)	Gef. C 16,99	H 1,41	N 3,18 Au 55,21

Zersetzung des $\text{Au}_2\text{Cl}_4\cdot\text{en}$ -Komplexes

Nimmt man den isolierten Komplex bei -60° in Chloroform auf, so fällt aus dem Gemisch von gelber Lösung und orangerotem Feststoff bei etwa -40 bis -30° spontan ein schmieriger, schmutzig-grauer Niederschlag (AuCl) aus, der sich nur sehr langsam

absetzt. Diese Erscheinung läßt sich in Pentan wegen der Unlöslichkeit des eingesetzten Mischkomplexes nicht beobachten. Man erhält in Pentan folgendes Verhältnis für die entstandenen dichlorierten Alkane:

d,l-Dichlorbutan	44 %	35 %	32 %	40 %
meso-Dichlorbutan	56 %	65 %	68 %	60 %

Reaktion von AuCl_3 mit cis-Buten in Pentan

Läßt man bei -78° AuCl_3 in Pentan mit überschüssigem Olefin reagieren, so dauert diese Umsetzung bis zur quantitativen Reduktion etwa 5-6 Tage. Unabhängig von der abgelaufenen Reaktionszeit erhält man folgende Verteilung für die Dichlorprodukte:

Zeit	2 Stdn.	48 Stdn.	5 Tage
d,l-Dichlorbutan (%)	94	92	90

Nach 2-3 Stunden ist das dunkelrote AuCl_3 in einen hellroten Festkörper übergegangen, der nach weiteren 48 Stunden orangefarben ist. Er wird schließlich noch heller, bis nach 5tägigem Rühren bei -78° ein zitronengelber Rückstand vorliegt. Weitere Veränderungen lassen sich nicht mehr beobachten, so daß die Reaktion nach dieser Zeit abgebrochen wurde.

Die Umsetzung des abfiltrierten Rückstandes mit Pyridin liefert leicht gelbliche Kristalle von $\text{AuCl}\cdot\text{pyr}$ (Zers.-P. 144° - 146°), die durch das IR-Spektrum charakterisiert wurden.

4,579 mg Substanz	0,190 ccm N_2 bei 25° und 723 Torr
$(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})\text{AuCl}$ (311,6)	Ber. N 4,50
	Gef. N 4,52

Unterbricht man die geschilderte Umsetzung nach 2-3 Stunden, so enthält die durch Absaugen unter Stickstoff bei -60° isolierte Festsubstanz Anteile, die sich — suspendiert in Pentan oder Chloroform — bei leichter Temperaturerhöhung sehr rasch zersetzen und zwar bei etwa -40° . Bei Erwärmen auf Raumtemperatur treten keine weiteren Veränderungen mehr auf. Daher wurde abfiltriert und das Filtrat gaschromatographisch untersucht. Es enthält:

	<u>Pentan</u>			<u>CHCl₃</u>	
	I	II	III	I	II
d,l-Dichlorbutan	46 %	46 %	49 %	60 %	63 %
meso-Dichlorbutan	54 %	54 %	51 %	40 %	57 %

Dabei entsteht als Reaktionsprodukt neben den chlorierten Kohlenwasserstoffen ein grügelber Feststoff (AuCl).

Der hellrote Feststoff besteht, wie die Umsetzungen mit Pyridin zeigen, zum größten Teil aus nicht umgesetztem Gold(III)-chlorid.

7,082 mg Substanz	4,124 mg CO ₂	0,820 mg H ₂ O	3,810 mg Asche
6,165 mg Substanz	0,200 ccm N ₂ bei 26° und 721 Torr		
(C ₅ H ₅ N)AuCl ₃ (382,5)	Ber. C 15,70	H 1,32 N 3,66 Au 51,50	
	Gef. C 15,89	H 1,30 N 3,51 Au 53,80	
9,433 mg Substanz	5,613 mg CO ₂	1,200 mg H ₂ O	4,854 mg Asche
8,787 mg Substanz	0,255 ccm N ₂ bei 25° und 725 Torr		
	Gef. C 16,24	H 1,42 N 3,17 Au 51,46	

Der reaktive Anteil der hellroten festen Substanz setzt sich aus Gold(III)-chlorid und Gold(I)-chlorid-Olefin-Komplex zusammen. Dies geht aus folgendem Versuch hervor: Die Reaktion von AuCl₃ mit überschüssigem cis-Buten in Pentan wird nach 3 Stunden unterbrochen. Der hellrote Rückstand wird abgesaugt und mit gekühltem Pentan gewaschen. Danach wird er bei -60° in Äther aufgenommen und 2 Stunden gerührt. Zweck dieser Methode ist es, einen Teil des vorhandenen AuCl₃ mit AuCl zum Komplex Au₂Cl₄-en zu vereinigen (Polarität des Lösungsmittels), zum zweiten wird das überschüssige AuCl₃ in Lösung gebracht. Abfiltrieren unter Stickstoff und mehrmaliges Nachwaschen mit Äther liefert wiederum eine hellrote Verbindung, die bei der Umsetzung mit Pyridin Au₂Cl₄·pyr₂ ergibt.

8,166 mg Substanz	5,340 mg CO ₂	1,150 mg H ₂ O	4,797 mg Asche
(C ₅ H ₅ N) ₂ Au ₂ Cl ₄ (694,0)	Gef. C 17,85	H 1,58 Au 58,74	

trans-Buten

Darstellung von $(C_4H_8)_{2-3} \cdot Au_2Cl_4$

Die Darstellung des Komplexes wird wie beim cis-Buten durchgeführt. Er wird durch die Umsetzung mit Pyridin als ein Au_2Cl_4 -Komplex charakterisiert. Das $Au_2Cl_4 \cdot pyr_2$ wurde durch sein IR-Spektrum identifiziert. Die im Filtrat enthaltenen Reaktionsprodukte bestehen zu über 95 % aus meso-2,3-Dichlorbutan.

Zersetzung von $(C_4H_8)_{2-3} \cdot Au_2Cl_4$

Die Zersetzung in $CHCl_3$ liefert neben Gold zu 60 % das trans-Additionsprodukt (Wiederholung: 65 %). Unterbricht man auf der Stufe des $AuCl$ -Komplexes, so setzt sich das Reaktionsgemisch aus 73 % meso- und 27 % d,l-Dichlorbutan zusammen.

Darstellung und Zersetzung von $(C_4H_8) \cdot Au_2Cl_4$

Eingesetzt werden 500 mg (1,6 mMol) $AuCl_3$ — gelöst in Äther — und 38 ccm (1,7 mMol) trans-Buten. Man erhält einen orangeroten Komplex, der nach dem Absaugen und Waschen mit Pentan wie üblich (in Pentan) zersetzt wird.

d,l-Dichlorbutan	48 %
meso-Dichlorbutan	52 %

Reaktion von $AuCl_3$ mit trans-Buten in Pentan

Bei -78^0 und 2 Stunden Reaktionszeit erhält man im Filtrat 90 % d,l-2,3-Dichlorbutan.

Die Zersetzung des $AuCl_3/AuCl$ -en-Gemisches in Pentan liefert:

d,l-Dichlorbutan	48 %	45 %
meso-Dichlorbutan	52 %	55 %

Propen

Versuche zur Darstellung von $(C_3H_6) \cdot AuCl$

Bei der Umsetzung von Gold(II)-chlorid mit Propen in Chloroform bei -25^0 löst sich das $AuCl$ weitgehend auf. Dekantiert man vom Feststoff ab und kühlt die farblose Lösung auf -60^0 , so fällt ein grauer Niederschlag aus. Er kann bei -60^0 im Schlenkrohr

unter Stickstoff abgetrennt werden. Der AuCl -Propen-Komplex zersetzt sich bei Raumtemperatur sofort unter Goldabscheidung. Erhöht man dagegen die Temperatur sehr langsam, so wird bei etwa -20° das Olefin wieder in Freiheit gesetzt. Spült man es mit Stickstoff durch zwei Vorlagen mit Br_2 - bzw. KMnO_4 -Lösung, so werden beide Lösungen entfärbt. Zurück bleibt ein hellgrauer Rückstand (AuCl), der an Luft rasch in Gold übergeht.

Cyclohexen

Zersetzung des Cyclohexen-AuCl-Komplexes

Zersetzt man den Cyclohexen-AuCl-Komplex ¹⁰ durch Erwärmen in Äther, bis alles Gold abgeschieden ist, so finden sich im Gaschromatogramm des Filtrats Cyclohexen und trans-1.2-Dichlor-cyclohexan als Hauptprodukte.

Physikalische Eigenschaften der Pyridin-Komplexe

Zers.-Punkte: $\text{AuCl}_3 \cdot \text{pyr}$: $223-225^\circ$ (Lit. 225°)

$\text{Au}_2\text{Cl}_4 \cdot \text{pyr}_2$: $230-234^\circ$

$\text{AuCl} \cdot \text{pyr}$: $145-150^\circ$

Die IR-Spektren der drei Pyridin-Komplexe enthalten folgende starke Banden, angegeben in cm^{-1} :

<u>$\text{AuCl}_3 \cdot \text{pyr}$</u>	<u>$\text{Au}_2\text{Cl}_4 \cdot \text{pyr}_2$</u>	<u>$\text{AuCl} \cdot \text{pyr}$</u>
1599	1600	1600
		1480
1446	1449	1448
		1147
1072	1073	1076
1066		
757	753	756
747		

8. Zusammenfassung

Verbindungen des dreiwertigen Golds werden durch Olefine zu metallischem Gold reduziert. Diese Reaktionen wurden am Beispiel offenkettiger und cyclischer Monoolefine untersucht. Die Ergebnisse lassen sich wie folgt zusammenfassen:

- (1) Bei der Umsetzung von Goldchlorwasserstoffsäure in wäßriger Lösung entstehen die gleichen Aldehyde und Ketone, wie man sie von anderen Olefin-Oxidationen mit Metallsalzen her kennt. Daneben findet man Chlorhydrine und — mit Cyclohexen — chlorierte Kohlenwasserstoffe.
- (2) Bei der Reaktion von Gold(III)-chlorid in nichtwäßrigen Lösungsmitteln wird an die C=C-Doppelbindung Chlor addiert. Die deutliche Bevorzugung der Additions- gegenüber den Substitutionsprodukten spricht gegen einen Reaktionsablauf über freies Chlor.
- (3) Der sterische Ablauf der Addition ist vom Lösungsmittel abhängig. In Chloroform überwiegt die trans-Addition. In Pentan sind cis- und trans-Anlagerung gleichberechtigt (Buten-2), "cis-Produkt" des Norbornens ist dabei cis,exo-2,5-Dichlor-norbornan.
- (4) Als Zwischenstufen der Reaktion konnten bei -60° Gold-Olefin-Komplexe abgefangen werden, und zwar können die Alkene $\text{Au}_2\text{Cl}_4 \cdot \text{en}_x$ -Komplexe ($x = 1-3$) und $\text{AuCl} \cdot \text{en}$ -Komplexe bilden. Ihre NMR-Spektren werden diskutiert.
- (5) Der Ablauf der Reaktion über verschiedene Stufen wird vom Lösungsmittel bestimmt. In Chloroform treten folgende Stufen auf: $\text{AuCl}_3 - \text{Au}_2\text{Cl}_4 \cdot \text{en}_3 - \text{AuCl} \cdot \text{en} - \text{Au}$. In unpolaren Lösungsmitteln tritt der Mischkomplex nicht auf. Dadurch wird der sterische Ablauf der Umsetzung im Sinne einer trans-Addition aufgehoben.
- (6) Der Mechanismus der beschriebenen Reaktionen, also der Oxidation bzw. Chlorierung von Olefinen mit Gold(III)-Verbindungen, wird diskutiert.

9. Literaturverzeichnis

- 1) J. Smidt et al., Angew.Chemie 71, 176 (1959)
- 2) Siehe 3, Ref. 3
- 3) R.R. Grinstead, J.org.Chem, 26, 238 (1961)
- 4) E.P. 879 197 (1961), Imperial Chemical Industries, Erf.: Fred Dean
- 5) F.P. 1 211 356 (1960), Consortium für Elektrochemische Industrie, Erf.: W. Hafner, J. Smidt, R. Jira, R. Rüttinger, J. Sedlmeier
- 6) F.C. Phillips, Amer.Chem.J. 16, 265 (1894)
- 7) R. Jira, J. Smidt, Liebigs Ann.Chem. 693, 99 (1966)
- 8) P.M. Henry, J.Amer.chem.Soc. 88, 1595 (1966)
- 9) A.J. Chalk, J.Amer.chem.Soc. 86, 4733 (1964)
- 10) R. Hüttel, H. Dietl, Angew.Chem. 77, 456 (1965)
- 11) P.M. Henry, J.Amer.chem.Soc. 87, 990 (1965)
- 12) J. Chatt, Chem.Rev., 48, 7 (1951)
- 13) a) C.B. Anderson, S. Winstein, J.org.Chem. 26, 238 (1961)
b) H.J. Kabbe, Ann. 656, 204 (1962)
c) R. Criegee, Angew.Chem. 70, 173 (1958)
- 14) B.C. Fielding, H.L. Roberts, J.chem.Soc.(A) 1966, 1627
- 15) P.M. Henry, J.Amer.chem.Soc. 87, 4423 (1965)
- 16) R. Hüttel, J. Kratzer, M. Bechter, Chem.Ber. 94, 766 (1961)
- 17) a) J.H. Robson, G.F. Wright, Can.J.Chem. 38, 17 (1960)
b) D.A. Shearer, G.F. Wright, ibid. 33, 1002 (1955)
- 18) C.B. Anderson, S. Winstein, J.org.Chem. 28, 605 (1963)
- 19) H. Funk, H. Köhler, Z.anorg. und allgem.Chem. 294, 233 (1958)
- 20) J.B. Ley, C.A. Vernon, J.chem.Soc. 1957, 2987
- 21) P.D. Bartlett, A. Barley, J.Amer.chem.Soc. 60, 2416 (1938)
- 22) M.L. Poutsma, J.Amer.chem.Soc. 87, 4293 (1965)
- 23) L. Schmerling, J.P. Luvisi, R.W. Welch, J.Amer.chem.Soc. 78, 2819 (1956)
- 24) M. Hanack, W. Kaiser, Liebigs Ann.Chem. 657, 12 (1962)
- 25) G.T. Youngblood, C.D. Trivette jr., P. Wilder jr., J.org.Chem. 23, 684 (1958)
- 26) Gmelins Handbuch der anorg.Chemie, Band 62, S. 696
- 27) M.L. Poutsma, J.Amer.chem.Soc. 87, 2161 (1965)
- 28) M.L. Poutsma, ibid. 87, 2172 (1965)

- 29) M.L. Poutsma, *ibid.* 87, 4285 (1965)
- 30) G. Mayeur, J.C. Kuriacose, F. Eschard, G.E. Limido, *Bull.Soc.France* 1961, 625
- 31) R.W. Taft jr., *J.Amer.chem.Soc.* 70, 3364 (1948)
- 32) L. Kaplan, H. Kwart, P.R. Schleyer, *J.Amer.chem.Soc.* 82, 2341 (1960)
- 33) R. Hüttel, H. Reinheimer, H. Dietl, *Chem.Ber.* 99, 462 (1966)
- 34) R. Hüttel, H. Reinheimer, *Chem.Ber.* 99, 2778 (1966)
- 35) E. Fink, *Diplomarbeit Univ.München* 1967
- 36) H. Dietl, *Diss.Univ.München*, 1965
- 37) R. Hüttel, H. Reinheimer, K. Nowak, *Tetrahedron Letters* 11, 1019 (1967)
- 38) C. Renz, *Z.anorg.Chem.* 36, 100 (1903)
- 39) M.S. Kharasch, H.S. Isbell, *J.Amer.chem.Soc.* 52, 2919 (1930)
- 40) H.W. Quinn, J.S. McIntyre, *Can.J.Chem.* 43, 2896 (1965)
- 41) M.J.S. Dewar, *Bull.Soc.Chim.France* 18, 679 (1951)
- 42) H.P. Fritz, K.E. Schwarzhans, D. Sellmann, *J.Organometal.Chem.*, 6, 551 (1966)
- 43) A.A. Bothner-By, C. Naar-Colin, *J.Amer.chem.Soc.* 83, 231 (1961)
- 44) H. Reinheimer, *Diss. Univ.München* 1967
- 45) E.W. Stern, M.L. Spector, *Proc.Chem.Soc.* 1961, 370
- 46) W.C. Baird jr., *J.org.Chem.* 31, 2411 (1966)
- 47) R.F. Heck, "Insertion reactions of metal complexes" in J. Kleinberg "Mechanism of inorganic reactions", *Amer.chem.Soc.* 1965, S. 181
- 48) I.I. Moiseev, M.N. Vargaftik, *Izv.Akad.Nauk. SSR, Ser.Khim.* 759 (1965) - *C.A.* 63, 2862 (1965)
- 49) J. Tsuji, M. Morikawa, J. Kiji, *Tetrahedron Letters* 16, 1061 (1962)
- 50) R.P. Arganbright, W.F. Yates, *J.org.Chem.* 27, 1205 (1962)
- 51) J.N. Cislova, G. Ondrejovic, *Zeitschr.f.Chemie* 6, 429 (1966)
- 52) M.M. Kreevoy, L.L. Schaleger, *Trans.Faraday Soc.* 58, 2433 (1962) - *C.A.* 59, 402 (1963)
- 53) T.G. Traylor, A.W. Baker, *Tetrahedron Letters*, 19, 14 (1959)
- 54) T.G. Traylor, A.W. Baker, *J.Amer.chem.Soc.* 85, 2746 (1963)
- 55) T.G. Traylor, *J.Amer.chem.Soc.* 86, 244 (1964)
- 56) K.C. Pande, S. Winstein, *Tetrahedron Letters* 46, 3393 (1964)
- 57) A. Burawoy, C.S. Gibson, *J.chem.Soc.* 1934, 860
- 58) M.E. Diemer, *J.Amer.chem.Soc.* 35, 552 (1913)
- 59) H.C. Stevens, C. Grummet, *J.Amer.chem.Soc.* 74, 4876 (1952)
- 60) M.S. Kharasch, H.C. Brown, *J.Amer.chem.Soc.* 61, 3432 (1939)

- 61) Ben Carrol, D.G. Kubler, H.W. Davis, A.M. Whaley, J.Amer.chem.Soc. 73, 5382 (1951)
- 62) M.S. Newman, C.A. van der Werf, J.Amer.chem.Soc. 67, 235 (1945)
- 63) H.J. Lucas, C.W. Gould jr., J.Amer.chem.Soc. 63, 2841 (1961)

- 61) Ben Carrol, D.G. Kubler, H.W. Davis, A.M. Whaley, J.Amer.chem.Soc. 73, 5382 (1951)
- 62) M.S. Newman, C.A. van der Werf, J.Amer.chem.Soc. 67, 235 (1945)
- 63) H.J. Lucas, C.W. Gould jr., J.Amer.chem.Soc. 63, 2841 (1961)

Lebenslauf

Am 20. April 1939 wurde ich als Sohn des Handelsvertreters Eugen Nowak und seiner Ehefrau Margarete, geb. Drössler, in Troppau geboren. Die Volksschule besuchte ich von 1945 bis 1949 in Abtsbessingen (Thüringen) und in Freising. 1949 trat ich in das Domgymnasium Freising über, wo ich im Juni 1958 die Reifeprüfung ablegte. Anschließend begann ich an der Universität München das Studium der Chemie. Die Diplomvorprüfung für Studierende der Chemie legte ich im Dezember 1961 ab, die Diplomhauptprüfung im Mai 1964. Seit Juni 1964 arbeitete ich unter Leitung von Prof. Dr. R. Hüttel an der Diplomarbeit und an der vorliegenden Dissertation. Den akademischen Grad eines Diplomchemikers erhielt ich im Mai 1965.

